

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
G03F 7/004

(11) 공개번호 특2001-0113521
(43) 공개일자 2001년12월28일

(21) 출원번호	10-2001-0034122
(22) 출원일자	2001년06월16일
(30) 우선권 주장	2000-182297 2000년06월16일 일본(JP) 2001-108824 2001년04월06일 일본(JP)
(71) 출원인	제이에스알 가부시끼가이샤 마쯔모토 에이찌 일본 도쿄도 주오구 쓰끼지 2쵸메 11방 24고인터내셔널 비즈니스 머신즈 코 포레이션 포만 제프리 엘 미국 10504 뉴욕주 아몬크 니시무라, 유끼오
(72) 발명자	일본510-0957미에켄췌까이찌시 모리가야마쵸112무네102고 아마하라, 노보루 일본510-0076미에켄췌까이찌시 호리끼 1쵸메2방25-1211고 아마모토, 마사후미 일본510-0957미에켄췌까이찌시 모리가야마쵸111무네203고 가지따, 도루 일본510-0826미에켄췌까이찌시 주부17-14 시모가와, 켄도루 일본513-0826미에켄스즈까사스미요시3쵸메7-36 이도, 하로시 미국95120캘리포니아주산호세해리로드650엘마든리서치센터아이비엠리서치디 비전
(74) 대리인	주성민, 장수길

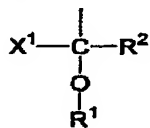
심사청구 : 없음

(54) 감방사선성 수지 조성물

요약

본 발명은 산 불안정기 함유 수지 및 광산발생제를 포함하는 감방사선성 수지 조성물에 관한 것이다. 상기 수지는 화학식 1의 구조를 갖는다.

<화학식 1>



상기 식에서, R¹은 수소 원자, 1가 산 불안정기, 산 불안정기가 없는 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬기, 또는 산 불안정기가 없는 탄소 원자수 2 내지 7의 알킬카르보닐기이고,

X¹은 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 플루오르화 알킬기이며,

R²은 수소 원자, 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 또는 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 플루오르화 알킬기이다. 본 발명의 수지 조성물은 방사선 후과율이 높고, 민감도가 높으며, 해상도 및 패턴 형성이 양호하고, 반도체를 높은 수율로 제조함에 있어서 화학적으로 증폭된 레지스트로서 유용하다.

색인어

산 불안정기, 광산발생제, 방사선, 수지 조성물, 레지스트

영세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 감방사선성 수지 조성물, 보다 구체적으로 다양한 유형의 방사선, 예를 들어, KrF 엑시머 레이저 또는 ArF 엑시머 레이저와 같은 원거리 자외선, 싱크로트론(synchrotron) 방사선과 같은 X-선, 전자빔과 같은 충전된 입자선을 이용한 미세조립(microfabrication)에 유용한 화학적으로 증폭된 레지스트로서 적당한 감방사선성 수지 조성물에 관한 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

집적 회로 장치의 조립으로 대표되는 미세조립의 분야에서, 미세조립의 선 폭이 0.20 μm 이하가 되도록 하는 석판인쇄술은 보다 높은 통합도를 달성하기 위해 필요하다.

통상적인 석판인쇄 방법은 방사선으로서 i-선과 같은 근거리 자외선을 이용한다. 선 폭이 1/4 마이크로미터 이하인 미세조립은 근거리 자외선을 사용하기 매우 어렵다는 것이 당업계에 공지되어 있다.

그러므로, 보다 짧은 파장의 방사선의 사용은 미세조립의 선 폭이 0.20 μm 이하가 되도록 하기 위해 연구되어 왔다. 보다 짧은 파장의 방사선으로서 수은 램프 및 엑시머 레이저의 선 스펙트럼, X-선, 전자빔 등으로 대표되는 원거리 자외선이 있을 수 있다. 이들 중 KrF 엑시머 레이저(파장: 248 nm) 및 ArF 엑시머 레이저(파장: 193 nm)가 주목을 끈다.

엑시머 레이저 방사선에 적용가능한 감방사선성 수지 조성물로서, 산 불안정 관능기를 갖는 조성물과 방사선조사시(이후, '노광'이라 부름) 산을 발생하는 산 발생 조성물(이후, '광산발생제'라 부름) 사이의 화학적 증폭 효과를 이용하는 다수의 조성물이 제안된 바 있다. 이러한 조성물은 이후 화학적으로 증폭된 감방사선성 조성물이라 부른다.

화학적으로 증폭된 감방사선성 조성물로서, 일본 특허 공보 제27660/1990호에는 카르복실산의 t-부틸 에스테르 기 또는 페놀의 t-부틸카보네이트 기 및 광산발생제를 함유하는 중합체를 포함하는 조성물에 개시되어 있다. 이 조성물은 레지스트 필름 상에 노광된 면적이 알칼리성 현상제에서 쉽게 용해되도록 하는 카르복실기 또는 페놀계 하이드록시기와 같은 산성기를 형성하는, 노광시 발생한 산의 작용에 의해 t-부틸 에스테르기 또는 t-부틸 카보네이트기를 방출하는 중합체의 효과를 이용한다.

통상적인 화학적으로 증폭된 감방사선성 조성물의 대부분은 염기 수지로서 페놀 수지를 사용한다. 노광용 방사선으로 사용되는 원거리 자외선은 수지의 방향족 고리로 인해 흡수되고, 레지스트 필름의 바닥까지 충분히 도달할 수 없다. 이와 같은 이유로, 방사선의 양은 필름 표면에서 보다 많고 레지스트 필름의 바닥에서 보다 적다. 이것은 레지스트 패턴의 결정적인 용적이 필름 표면에서 보다 작고 바닥 쪽으로 보다 크게 하여, 현상 후에 테이퍼형 프로필을 형성하게 한다. 이러한 레지스트 필름으로부터 충분한 해상력을 얻을 수 없다. 현상 후에 형성된 상기 테이퍼형 프로필은 에칭 단계 및 이온 이식 단계와 같은 후속 단계에서 원하는 용적 정확도를 제공할 수 없다. 또한, 상기 레지스트 패턴의 구조가 상부 상에서 적시각형이 아니므로, 이 레지스트는 건조 에칭 동안 보다 빨리 사라져 에칭 조건을 조절하기 어렵게 한다.

상기 레지스트 프로필은 레지스트 필름을 통과하는 방사선 투과율을 증가시킴으로써 개선할 수 있다. 예를 들어, 폴리메탈메타크릴레이트로 대표되는 (메트)아크릴레이트 수지는 원거리 자외선에 대한 우수한 투명도로 인해 방사선 투과율의 관점에서 보면 바람직하다.

일본 특허 출원 공개 제226461/1992호는 메타크릴레이트 수지를 사용하는 화학적으로 증폭된 감방사선성 수지 조성물을 제시하고 있다. 그러나, 우수한 마이크로-가공 수행능력에도 불구하고, 이 조성물은 방향족 고리의 부재로 인한 약한 건조 에칭 내성만을 나타내어, 정확도가 높은 에칭을 수행하기 어렵게 한다. 따라서, 이 조성물은 방사선 투과율 및 건조 에칭 내성 둘다를 동시에 갖지 못한다.

조성물에 있어서 수지 조성물 내에 방향족 고리 대신에 지환족 고리를 도입하는 방법은 화학적으로 증폭된 감방사선성 수지 조성물로부터 만들어진 레지스터의 방사선 투과율에 손상을 주지 않으면서 건조 에칭 내성을 개선시키는 수단으로서 공지되어 있다. 지환족 고리를 갖는 (메트)아크릴레이트 수지를 사용하는 화학적으로 증폭된 감방사선성 수지 조성물은 예를 들어, 일본 특허 출원 공개 제234511/1995호에 제시되어 있다.

그러나, 이 조성물은 수지 성분인 산 불안정 관능기로서, 통상적인 산으로 비교적 용이하게 해리되는 기(예를 들어, 테트라히드로피라닐기와 같은 아세탈 관능기), 및 산으로 해리하기가 비교적 어려운 기(예를 들어, t-부틸 에스테르기 및 t-부틸카보네이트기와 같은 t-부틸 관능기)를 포함한다. 전자의 산 불안정 관능기를 포함하는 수지 성분은 우수한 민감도 및 뛰어난 패턴 형태와 같은, 레지스터로서 우수한 기본적인 특성을 나타내지만, 약한 저장 안정성의 문제를 갖고 있는 반면, 후자의 산 불안정 관능기를 포함하는 수지 성분은 구체적으로 민감도 및 패턴 형태의 면에서 손상된 레지스터 특성을 나타내면서도 불구하고 우수한 저장 안정성을 갖는다. 또한, 이 조성물의 수지 성분에 있는 지환족 구조의 포함은 기질에 대한 약한 부착력을 초래하는 수지의 소수성을 증가시킨다.

반도체 장치 미세조립의 최근 진보로 볼 때, 높은 방사선 투과율을 나타내고 레지스터로서 우수한 기본 특성을 갖고, 또한 원거리 자외선으로 대표되는 짧은 파장 방사선에 적용할 수 있는 화학적으로 증폭된

상기 목적은 하기 화학식 1로 표시되는 구조를 갖는 (A) 산 불안정 기 함유 수지 및 (B) 광산발생제를 포함하는 감광사선성 수지 조성물에 의해 본 발명에서 달성할 수 있다.

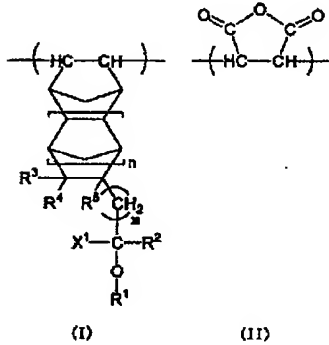
$$\begin{array}{c} | \\ \text{X}^1 - \text{C} - \text{R}^2 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{R}^1 \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{---}(\text{HC} \quad \text{CH})\text{---} \\ | \qquad | \\ \text{---} \quad \text{---} \\ | \qquad | \\ \text{---} \quad \text{---} \\ | \qquad | \\ \text{---} \quad \text{---} \\ | \qquad | \\ \text{R}^5 \quad \text{R}^6 \quad \text{R}^5 \quad \text{CH}_2 \\ | \qquad | \qquad | \qquad | \\ \text{X}^1 \text{---} \text{C} \text{---} \text{R}^2 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{R}^1 \end{array}$$

59-3

m은 0 내지 3의 정수이다.

상기 감방사선성 수지 조성물의 또다른 바람직한 실시양태에서, 상기 성분 (A)는 하기 화학식 3으로 표시되는 반복 단위 (I) 및 반복 단위 (II)를 갖는, 알칼리 불용성 또는 난용성 산 불안정기 함유 수지이다.

화학식 3



상기 식에서,

R¹은 수소 원자, 1가 산 불안정기, 산 불안정기가 없는 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬기, 또는 산 불안정기가 없는 탄소 원자수 2 내지 7의 알킬카르보닐기이고,

X¹은 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 플루오로화 알킬기이고,

R²은 수소 원자, 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 또는 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 플루오로화 알킬기이고,

R³, R⁴ 및 R⁵는 각각 수소 원자이거나 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 1가 산소 함유 극성기, 또는 1가 질소 함유 극성기이고,

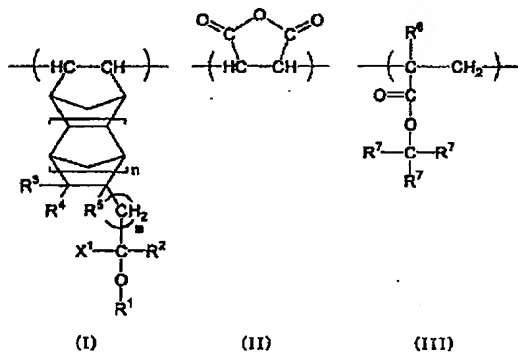
n은 0 내지 2의 정수이며,

m은 0 내지 3의 정수이다.

상기 감방사선성 수지 조성물에서, 바람직하게는 수지 성분 (A) 중의 반복 단위 (I)의 함량은 총 반복 단위의 1 내지 50 몰%이다.

상기 감방사선성 수지 조성물에서, 알칼리 불용성 또는 난용성 산 불안정기 함유 수지 (A)는 하기 화학식 4의 반복 단위 (I), 반복 단위 (II) 및 반복 단위 (III)를 갖는다.

화학식 4



상기 식에서,

R^1 은 수소 원자, 1가 산 불안정기, 산 불안정기가 없는 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬기, 또는 산 불안정기가 없는 탄소 원자수 2 내지 7의 알킬카르보닐기이고,

X^1 은 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 플루오르화 알킬기이고,

R^2 은 수소 원자, 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 또는 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 플루오르화 알킬기이고,

R^3 , R^4 및 R^5 는 각각 수소 원자이거나 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 1가 산소 함유 극성 기, 또는 1가 질소 함유 극성 기이고,

n 은 0 내지 2의 정수이고,

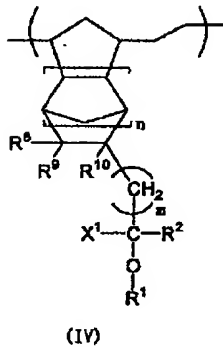
m 은 0 내지 3의 정수이고,

R^6 은 수소 원자 또는 메틸기이며,

R^7 은 각각 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 또는 탄소 원자수 4 내지 20의 1가 지환족 탄화수소기 또는 그의 유도체이거나, 또는 R^7 중 임의의 2개가 결합하여 탄소 원자수 4 내지 20의 2가 지환족 탄화수소기 또는 그의 유도체를 형성하고, 나머지 R^7 은 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 또는 탄소 원자수 4 내지 20의 1가 지환족 탄화수소 또는 그의 유도체이다.

상기 감방사선성 수지 조성물에서, 성분 (A)는 하기 화학식 5의 반복 단위 (IV)를 갖는 산 불안정기 함유 수지이다.

화학식 5



상기 식에서,

R^1 은 수소 원자, 1가 산 불안정기, 산 불안정기가 없는 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬기, 또는 산 불안정기가 없는 탄소 원자수 2 내지 7의 알킬카르보닐기이고,

X^1 은 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 플루오르화 알킬기이고,

R^2 은 수소 원자, 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 또는 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 플루오르화 알킬기이고,

R^6 , R^9 및 R^{10} 은 각각 수소 원자이거나 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 1가 산소 함유 극성 기, 또는 1가 질소 함유 극성 기이고,

n 은 0 내지 2의 정수이며,

m 은 0 내지 3의 정수이다.

상기 감방사선성 수지 조성물에서, 성분 (B)의 광산발생제는 오늄염 화합물, 할로겐 함유 화합물, 디아조 케톤 화합물, 술폰 화합물 및 술폰산 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물이다.

상기 감방사선성 수지 조성물은 바람직하게는 산 확산 조절제로서 질소 함유 유기 화합물을 추가로 포함한다.

상기 감방사선성 수지 조성물은 바람직하게는 산 불안정 유기 기를 갖는 지환족 첨가제를 추가로

포함한다.

상기 지환족 첨가제는 바람직하게는 이다만탄 유도체, 데옥시콜레이트, 리토콜레이트 및 2,5-디메틸-2,5-디(이다만탄카르보닐옥시)벤산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물이다.

본 발명의 다른 목적, 특징 및 장점은 하기 설명으로부터 이후에 보다 명백해질 것이다.

발명의 상세한 설명 및 바람직한 실시양태

성분 (A)

본 발명의 성분 (A)는 상기 기재한 화학식 (이후 '구조 (1)'이라 부름)으로 표시되는 산 불안정 기 함유 수지 (이후 '수지 (A)'라 부름)이다.

본 발명의 감방사선성 수지 조성물은 현상제에서 우수한 용해성을 나타내고 수지 (A)에 구조 (1)이 있기 때문에 현상 효과를 나타내지 않는다.

R¹ (이후, '산 불안정 기 (i)'라 부름)로 표시되는 1가 산 불안정 기의 예로는 3급 알킬기, 아세틸기, 치환된 메틸기, 1-치환된 에틸기, 1-치환된 프로필기, 1-분지쇄 알킬기 (3급 알킬기를 제외함), 실릴기, 게르밀기, 알콕시카르보닐기, 아실기, 시클릭 산 불안정 기 등이 있을 수 있다.

산 불안정 기 (i)의 3급 알킬기의 예로는 t-부틸기, 1,1-디메틸프로필기, 1-메틸-1-에틸프로필기, 1,1-디메틸부틸기, 1-메틸-1-에틸부틸기, 1,1-디메틸펜틸기, 1-메틸-1-에틸펜틸기, 1,1-디메틸헥실기, 1,1-디메틸헵틸기, 1,1-디메틸옥틸기 등이 있을 수 있다.

아세틸기의 예로는 메톡시메톡시기, 에톡시메톡시기, n-프로폭시메톡시기, i-프로폭시메톡시기, n-부톡시메톡시기, t-부톡시메톡시기, n-펜틸옥시메톡시기, n-헥실옥시메톡시기, 시클로펜틸옥시메톡시기, 시클로헥실옥시메톡시기, 1-메톡시에톡시기, 1-에톡시에톡시기, 1-n-프로폭시에톡시기, 1-i-프로폭시에톡시기, 1-n-부톡시에톡시기, 1-t-부톡시에톡시기, 1-n-펜틸옥시에톡시기, 1-n-헥실옥시에톡시기, 1-시클로펜틸옥시에톡시기, 1-시클로헥실옥시에톡시기, (시클로헥실)(메톡시)메톡시기, (시클로헥실)(에톡시)메톡시기, (시클로헥실)(n-프로폭시)메톡시기, (시클로헥실)(i-프로폭시)메톡시기, (시클로헥실)(시클로헥실옥시)메톡시기 등이 있을 수 있다.

치환된 메틸기의 예로는 메톡시메틸기, 메틸티오메틸기, 에톡시메틸기, 에틸티오메틸기, 메톡시에톡시메틸기, 벤질옥시메틸기, 벤질티오메틸기, 페나실기, 브로모페나실기, 메톡시페나실기, 메틸티오페나실기, α-메틸페나실기, 시클로프로필메틸기, 벤질기, 디페닐메틸기, 트리페닐메틸기, 브로모벤질기, 니트로벤질기, 메톡시벤질기, 메틸티오벤질기, 에톡시벤질기, 에틸티오벤질기, 피페로닐기, 메톡시카르보닐메틸기, 에톡시카르보닐메틸기, n-프로폭시카르보닐메틸기, i-프로폭시카르보닐메틸기, n-부톡시카르보닐메틸기, t-부톡시카르보닐메틸기 등이 있을 수 있다.

1-치환된 메틸기의 예로는 1-메톡시에틸기, 1-메틸티오에틸기, 1,1-디메톡시에틸기, 1-에톡시에틸기, 1-에틸티오에틸기, 1,1-디에톡시에틸기, 1-페녹시에틸기, 1-페닐티오에틸기, 1,1-디페녹시에틸기, 1-벤질옥시에틸기, 1-벤질티오에틸기, 1-시클로프로필에틸기, 1-페닐에틸기, 1,1-디페닐에틸기, 1-메톡시카르보닐에틸기, 1-에톡시카르보닐에틸기, 1-n-프로폭시카르보닐에틸기, 1-i-프로폭시카르보닐에틸기, 1-n-부톡시카르보닐에틸기, 1-t-부톡시카르보닐에틸기 등이 있을 수 있다.

1-치환된 프로필기의 예로는 1-메톡시프로필기, 1-에톡시프로필기 등이 있을 수 있다.

1-분지쇄 알킬기의 예로는 i-프로필기, sec-부틸기, 1-메틸부틸기 등이 있을 수 있다.

실릴기의 예로는 트리메틸실릴기, 에틸디메틸실릴기, 메틸디메틸실릴기, 트리에틸실릴기, i-프로필디메틸실릴기, 메틸디-i-프로필실릴기, 트리-i-프로필실릴기, t-부틸디메틸실릴기, 메틸디-t-부틸실릴기, 트리-t-부틸실릴기, 페닐디메틸실릴기, 메틸디페닐실릴기, 트리페닐실릴기 등이 있을 수 있다.

게르밀기의 예로는 트리메틸게르밀기, 에틸디메틸게르밀기, 메틸디메틸게르밀기, 트리에틸게르밀기, i-프로필디메틸게르밀기, 메틸디-i-프로필게르밀기, 트리-i-프로필게르밀기, t-부틸디메틸게르밀기, 메틸디-t-부틸게르밀기, 트리-t-부틸게르밀기, 페닐디메틸게르밀기, 메틸디페닐게르밀기, 트리페닐게르밀기 등이 있을 수 있다.

알콕시카르보닐기의 예로는 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, i-프로폭시카르보닐기, t-부톡시카르보닐기 등이 있을 수 있다.

아실기의 예로는 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 헵타노일기, 헥사노일기, 발레릴기, 피발오일기, 이소발레릴기, 라우로일기, 미리스토일기, 팔미토일기, 스테아로일기, 옥살릴기, 알로일기, 숙시닐기, 글루타릴기, 아디포일기, 피페로일기, 수베로일기, 아제라오일기, 세바코일기, 이크릴오일기, 프로피올오일기, 메타크릴오일기, 크로토노일기, 올레오일기, 말레오일기, 푸마로일기, 메사코노일기, 캄폴로일기, 벤조일기, 프탈로일기, 이소프탈로일기, 테레프탈로일기, 나프토일기, 올루오일기, 히드로아트로포일기, 아트로포일기, 시나모일기, 푸로일기, 테노일기, 니코티노일기, 이소니코티노일기, p-톨루엔술포닐기, 메실기 등이 있을 수 있다.

시클릭 산 불안정 기의 예로는 3-옥소시클로헥실기, 테트라히드로피라닐기, 테트라히드로푸라닐기, 테트라히드로티오피라닐기, 테트라히드로티오푸라닐기, 3-브로모테트라히드로피라닐기, 4-메톡시테트라히드로피라닐기, 2-옥소-4-메틸-4-테트라히드로피라닐기, 4-메톡시테트라히드로티오피라닐기, 3-테트라히드로티오펜-1,1-디옥사이드기 등이 있을 수 있다.

아울러 산 불안정 기 (i) 중, t-부틸기, 1-메톡시에톡시기, 1-에톡시에톡시기, 1-시클로헥실옥시에톡시기, 메톡시메틸기, t-부톡시카르보닐메틸기, 1-메톡시에틸기, 1-에톡시에틸기, 1-n-프로폭시에틸기, 1-시클로헥실옥시에틸기, 1-에톡시프로필기, 트리메틸실릴기, t-부톡시카르보닐기, 테트라히드로피라닐기, 테트라히드로푸라닐기 등이 바람직하다.

1-6개의 탄소 원자를 갖고 산 불안정 기를 갖지 않는 R¹으로 표시되는 알킬기는 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭일 수 있고, 그 예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, 시클로펜틸기 및 시클로헥실기가 있다.

이들 알킬기 중 메틸기, 에틸기, n-프로필기 및 시클로헥실기는 특히 바람직하다.

2-7개의 탄소 원자를 갖고 산 불안정 기를 갖지 않는 R¹으로 표시되는 알킬카르보닐기는 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭일 수 있고, 그 예로는 메틸카르보닐기, 에틸카르보닐기, n-프로필카르보닐기, n-부틸카르보닐기, i-부틸카르보닐기, n-펜틸카르보닐기, i-펜틸카르보닐기, n-헥실카르보닐기, i-헥실카르보닐기 및 시클로헥실카르보닐기가 있다.

이들 알킬카르보닐기 중 메틸카르보닐기 및 에틸카르보닐기는 특히 바람직하다.

화합식 1에서 R¹에 대해 특히 바람직한 기는 수소원자, 상기 기재한 바람직한 산 불안정 기 (i), 메틸기, 에틸기, 메틸카르보닐기, 에틸카르보닐기 등이다.

R¹으로 표시되는, 1-4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 플루오로알킬기의 예로는 플루오로메틸기, 디플루오로메틸기, 퍼플루오로메틸기, 1-플루오로에틸기, 1,1-디플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 퍼플루오로에틸기, 1-플루오로-n-프로필기, 1,1-디플루오로-n-프로필기, 3,3,3-트리플루오로-n-프로필기, 3,3,3,2,2-펜타플루오로-n-프로필기, 퍼플루오로-n-프로필기, 1-플루오로-1-메틸에틸기, 2,2,2-트리플루오로-1-메틸에틸기, 퍼플루오로-i-프로필기, 1-플루오로-n-부틸기, 1,1-디플루오로-n-부틸기, 4,4,4-트리플루오로-n-부틸기, 4,4,4,3,3-펜타플루오로-n-부틸기, 4,4,4,3,3,2,2-헵타플루오로-n-부틸기 및 퍼플루오로-n-부틸기가 있다.

이들 플루오로알킬기 중 플루오로메틸기, 디플루오로메틸기, 퍼플루오로메틸기, 1,1-디플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기 및 1-플루오로-1-메틸에틸기가 바람직하다.

R²로 표시되는, 1-10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬기의 예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 2-에틸헥실기, n-노닐기, n-데실기 등이 있다.

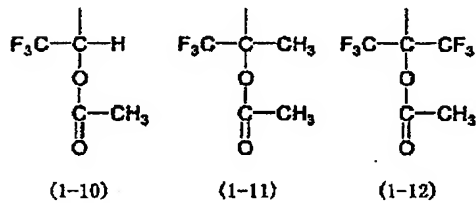
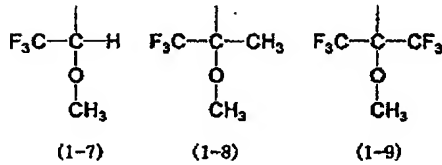
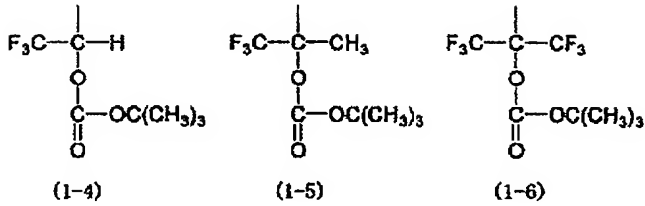
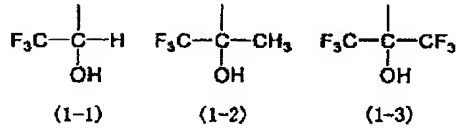
이들 중 메틸기, 에틸기, n-프로필기 및 n-헥실기가 바람직하다.

R²로 표시되는, 1-10개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 플루오로알킬기의 예로는 플루오로메틸기, 디플루오로메틸기, 퍼플루오로메틸기, 1-플루오로에틸기, 1,1-디플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 퍼플루오로에틸기, 1-플루오로-n-프로필기, 1,1-디플루오로-n-프로필기, 3,3,3-트리플루오로-n-프로필기, 3,3,3,2,2-펜타플루오로-n-프로필기, 퍼플루오로-n-프로필기, 1-플루오로-1-메틸에틸기, 2-트리플루오로-1-메틸에틸기, 퍼플루오로-i-프로필기, 1-플루오로-n-부틸기, 1,1-디플루오로-n-부틸기, 4,4,4-트리플루오로-n-부틸기, 4,4,4,3,3-펜타플루오로-n-부틸기, 4,4,4,3,3,2,2-헵타플루오로-n-부틸기, 퍼플루오로-n-부틸기, 2-플루오로-2-메틸프로필기, 1-플루오로-1-메틸프로필기, 1-플루오로-n-펜틸기, 1,1-디플루오로-n-펜틸기, 5,5,5-트리플루오로-n-펜틸기, 1-플루오로-n-헥실기, 1,1-디플루오로-n-헥실기, 6,6,6-트리플루오로-n-헥실기, 1-플루오로-n-헵틸기, 1,1-디플루오로-n-헵틸기, 7,7,7-트리플루오로-n-헵틸기, 1-플루오로-n-옥틸기, 1,1-디플루오로-n-옥틸기, 8,8,8-트리플루오로-n-옥틸기, 2-플루오로-2-에틸헥실기, 1-플루오로-n-노닐기, 1,1-디플루오로-n-노닐기, 9,9,9-트리플루오로-n-노닐기, 1-플루오로-n-데실기, 1,1-디플루오로-n-데실기 및 10,10,10-트리플루오로-n-데실기가 있다.

이들 플루오로알킬기 중 플루오로메틸기, 디플루오로메틸기, 퍼플루오로메틸기, 1,1-디플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기 및 1-플루오로-1-메틸에틸기가 바람직하다.

화합식 2에서 R²에 대해 특히 바람직한 기는 수소 원자, 메틸기, 퍼플루오로메틸기 등이다.

구조 (1)의 구체적 바람직한 예로는 하기 화학식 (1-1) 내지 (1-12)의 구조가 포함된다.

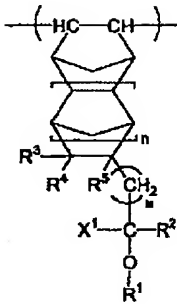


이들 중 화학식 (1-3), (1-6), (1-12) 등으로 표시되는 구조가 바람직하다.

부가 축합 수지, 폴리부가 수지, 고리-개방 중합화 수지, 축합 중합화 수지 등을 비롯한 임의의 수지는 산 불안정기를 갖고 있는 한 수지 (A)로서 특정한 제한 없이 사용할 수 있다. 방사선의 투과율 면으로 볼 때, 본 발명의 수지 (A)는 방향족 고리를 포함하지 않거나, 가능한 소량의 방향족 고리를 포함한다.

본 발명의 수지 (A)의 구체적으로 바람직한 예로는 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위 (I)를 갖는 산 불안정기 함유 수지 (이후, '수지 (A1)'이라 부름), 화학식 5로 표시되는 구조 단위 (IV)를 갖는 산 불안정기 함유 수지 (이후, '수지 (A2)'라 부름) 등이 있을 수 있다.

<화학식 2>

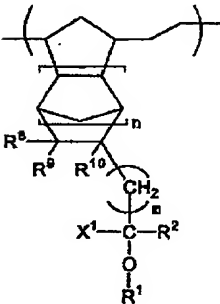


(I)

상기 식에서,

R^1 , X^1 및 R^2 는 상기 화학식 1에 대해 정의한 바와 동일하고, R^3 , R^4 및 R^5 는 개별적으로 수소 원자, 1-4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 1가 산소 함유 극성기, 또는 1가 질소 함유 극성기이고, n 은 0-2의 정수이고, m 은 0-3의 정수이다.

<화학식 5>



(IV)

상기 식에서,

R^1 , X^1 및 R^2 는 상기 화학식 1에 대해 정의한 바와 동일하고, R^8 , R^9 및 R^{10} 는 개별적으로 수소 원자, 1-4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 1가 산소 함유 극성기, 또는 1가 질소 함유 극성기이고, n 은 0-2의 정수이고, m 은 0-3의 정수이다.

먼저, 수치 (A1)을 설명할 것이다.

화학식 2에서 R^3 , R^4 및 R^5 로 표시되는, 1-4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬기의 예로는 메틸기, 에틸기, *n*-프로필기, *i*-프로필기, *n*-부틸기, *i*-부틸기, *sec*-부틸기, *t*-부틸기 등이 있을 수 있다.

이들 알킬기 중 메틸기 및 에틸기가 특히 바람직하다.

R^3 , R^4 및 R^5 로 표시되는 1가 산소 함유 극성기의 예로는 히드록실기; 카르복실기; 1-4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 히드록시아닐기 예컨대, 히드록시메틸기, 1-히드록시에틸기, 2-히드록시에틸기, 1-히드록시-*n*-프로필기, 2-히드록시-*n*-프로필기, 3-히드록시-*n*-프로필기, 1-히드록시-*n*-부틸기, 2-히드록시-*n*-부틸기, 3-히드록시-*n*-부틸기 및 4-히드록시-*n*-부틸기; 및 1-4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알콕실기 예컨대, 메톡시기, 에톡시기, *n*-프로폭시기, *i*-프로폭시기, *n*-부톡시기, 2-메틸프로폭시기, 1-메틸프로폭시기, *t*-부톡시기 등이 있을 수 있다.

이들 산소 함유 극성기 중 히드록실기, 카르복실기, 히드록시에틸기, 메톡시기, 에톡시기 등이 바람직하다.

R^3 , R^4 및 R^5 로 표시되는 1가 질소 함유 극성기의 예로는 시아노기; 2-5개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 시아노알킬기 예컨대, 시아노메틸기, 1-시아노에틸기, 2-시아노에틸기, 1-시아노-*n*-프로필기, 2-시아노-*n*-프로필기, 3-시아노-*n*-프로필기, 1-시아노-*n*-부틸기, 2-시아노-*n*-부틸기, 3-시아노-*n*-부틸기 및 4-시아노-*n*-부틸기가 있다.

이들 질소 함유 극성기 중 시아노기, 시아노메틸기, 1-시아노에틸기 등이 바람직하다.

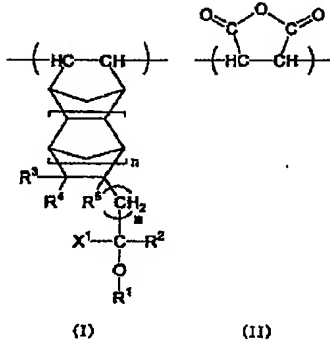
화학식 2에서 R^3 , R^4 및 R^5 로 표시되는 특히 바람직한 기는 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 히드록실기, 카르복실기, 히드록시메틸기, 메톡시기, 에톡시기, 시아노기, 시아노메틸기, 1-시아노에틸기 등이다.

화학식 2에서 m 및 n 은 0 또는 1인 것이 바람직하다.

반복 단위 (I)는 개별적으로, 또는 두 개 이상의 조합으로 수지 (A1)에 존재할 수 있다.

본 발명에서 수지 (A1)의 바람직한 예로는 하기 화학식 3로 표시되는 반복 단위 (I) 및 반복 단위 (II)를 갖는, 알칼리 불용성 또는 난용성 산 불안정 기 함유 수지 (이후, '수지 (A1-1)'이라 부름), 하기 화학식 4로 표시되는 반복 단위 (I), 반복 단위 (II) 및 반복 단위 (III)를 갖는, 알칼리 불용성 또는 난용성 산 불안정 기 함유 수지 (이후, '수지 (A1-2)'라 부름) 등이 있을 수 있다.

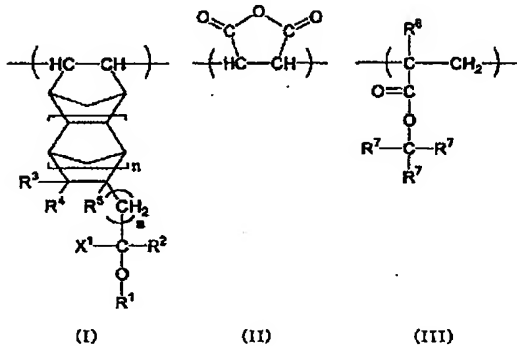
<화학식 3>



상기 식에서,

R^1 , X^1 및 R^2 는 상기 화학식 1에 대해 정의한 바와 동일하고, R^3 , R^4 , R^5 , n 및 m 은 화학식 2에서 상응하는 기호에 대해 정의한 바와 동일한 의미를 갖는다.

<화학식 4>



상기 식에서,

R^1 , X^1 및 R^2 는 상기 화학식 1에 대해 정의한 바와 동일하고, R^3 , R^4 , R^5 , n 및 m 은 화학식 2에서 상응하는 기호에 대해 정의한 바와 동일한 의미를 갖고, R^6 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^7 은 각각 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 또는 탄소 원자수 4 내지 20의 1가 지환족 탄화수소가 또는 그의 유도체인거나, 또는 R^7 중 임의의 2개가 결합하여 탄소 원자수 4 내지 20의 2가 지환족 탄화수소가 또는 그의 유도체를 형성하고, 나머지 R^7 은 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 또는 탄소 원자수 4 내지 20의 1가 지환족 탄화수소가 또는 그의 유도체이다.

화학식 4에서 R^7 으로 표시되는 1-4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알킬기의 예로는 메틸기, 에틸기, n -프로필기, 이소프로필기, n -부틸기, 2-메틸프로필기, 1-메틸프로필기 및 t -부틸기가 있을 수 있다.

이들 알킬기 중 메틸기 및 에틸기가 특히 바람직하다.

4-20개의 탄소 원자를 갖는 1가 치환족 탄화수소기, 및 두 개의 R^7 의 조합으로 형성된, 4-20개의 탄소 원자를 갖는 2가 치환족 탄화수소기의 예로는 시클로알칸으로부터 유도된 치환족기, 예컨대, 노르보르난, 트리스클로데칸, 테트라시클로도데칸, 아다만탄, 시클로부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄 또는 시클로옥탄; 및 상기 치환족 기 상의 수소 원자를 1-4개의 탄소 원자를 갖는 1개 이상의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기 예컨대, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 2-메틸프로필기, 1-메틸프로필기 또는 t-부틸기로 대체함으로써 수득한 기가 있을 수 있다.

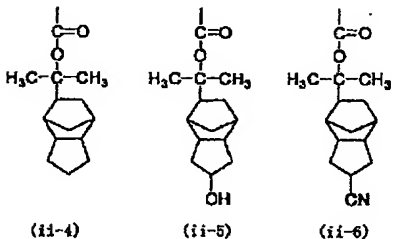
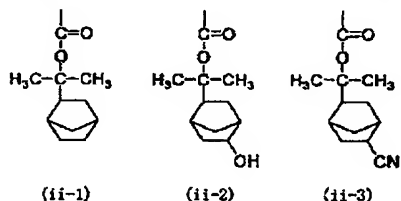
이들 1가 및 2가 치환족 탄화수소기 중 노르보르난, 트리스클로데칸, 테트라시클로도데칸 또는 아다만탄으로부터 유도된 치환족 고리를 포함하는 기; 및 이들 치환족 고리 포함 기를 상기 알킬기로 치환한 기가 바람직하다.

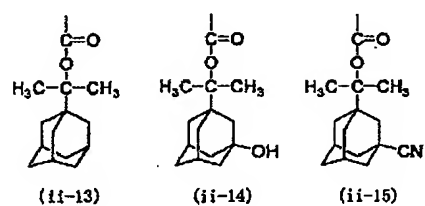
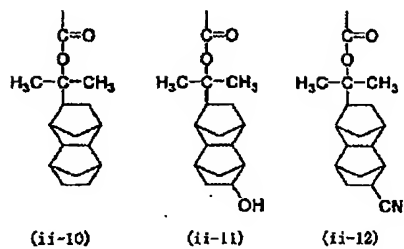
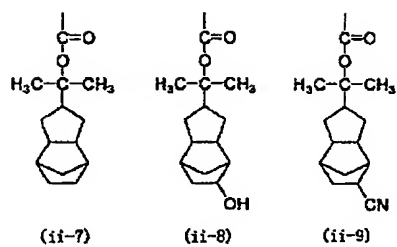
1가 및 2가 치환족 탄화수소기 유도체의 예로는 히드록실기와 같은 1개 이상의 치환체를 갖는 기; 카르복실기; 1-4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 히드록시알킬기, 예컨대, 히드록시메틸기, 1-히드록시에틸기, 2-히드록시에틸기, 1-히드록시-n-프로필기, 2-히드록시-n-프로필기, 3-히드록시-n-프로필기, 1-히드록시-n-부틸기, 2-히드록시-n-부틸기, 3-히드록시-n-부틸기 및 히드록시-n-부틸기; 1-4개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 알콕실기, 예컨대, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 2-프로폭시기, n-부톡시기, 2-메틸프로폭시기, 1-메틸프로폭시기 및 t-부톡시기; 사아노기; 2-5개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지쇄 시아노알킬기, 예컨대, 시아노메틸기, 1-시아노에틸기, 2-시아노에틸기, 1-시아노프로필기, 2-시아노프로필기, 3-시아노프로필기, 1-시아노부틸기, 2-시아노부틸기, 3-시아노부틸기 및 4-시아노부틸기 등이 있을 수 있다.

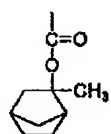
이들 치환체 중 히드록실기, 카르복실기, 히드록시메틸기, 시아노기, 시아노메틸기 등이 바람직하다.

화학식 4에서 반복 단위 (iii)의 기 $-COO-C(R^7)_3$ 는 카르보닐옥시기 (COO^-) 및 기 $-C(R^7)_3$ 에서 해리되고, 본원에서 산 불안정 기 (ii)라고 부른다.

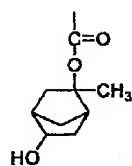
산 불안정 기 (ii)의 구체적으로 바람직한 예로는 t-부톡시카르보닐기 및 하기 화학식 (ii-1) 내지 (ii-57)로 표시되는 기가 있다.



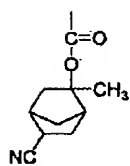




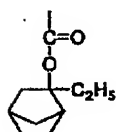
(ii-16)



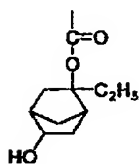
(ii-17)



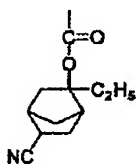
(ii-18)



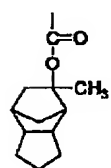
(ii-19)



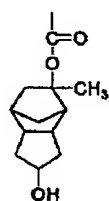
(ii-20)



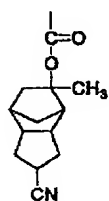
(ii-21)



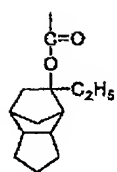
(ii-22)



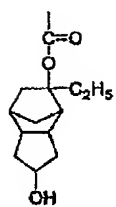
(ii-23)



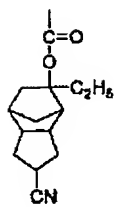
(ii-24)



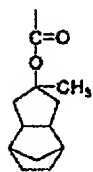
(ii-25)



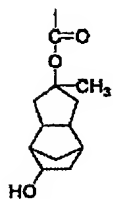
(ii-26)



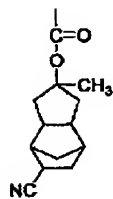
(ii-27)



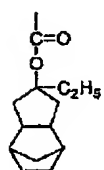
(ii-28)



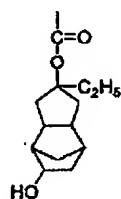
(ii-29)



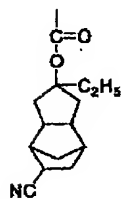
(ii-30)



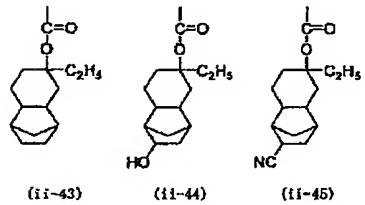
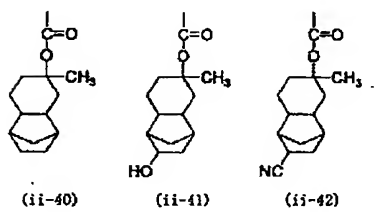
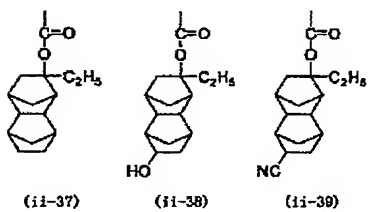
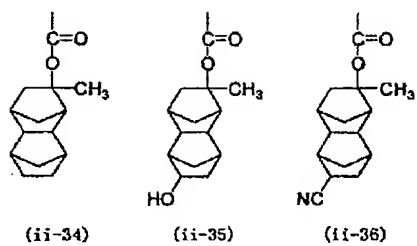
(ii-31)

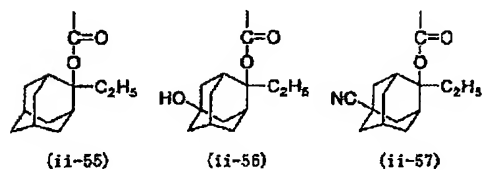
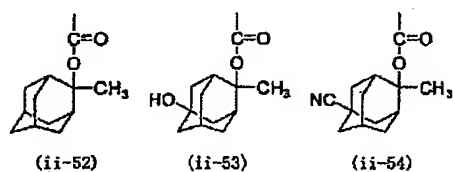
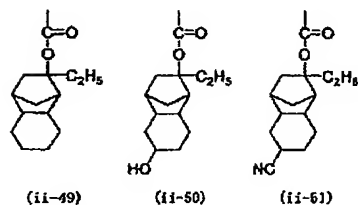
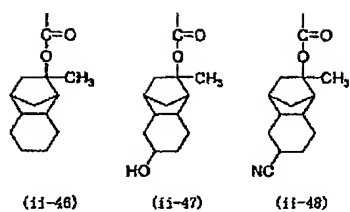


(ii-32)



(ii-33)

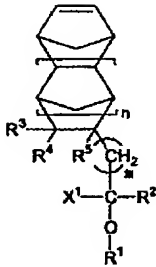




이들 산 불안정 유기기 (ii) 중에서 t-부톡시 카르보닐기, 1-메틸시클로펜틸 옥시카르보닐기, 1-에틸시클로헥실 옥시카르보닐기 및 화학식 (ii-1), (ii-2), (ii-10), (ii-11), (ii-13), (ii-14), (ii-16), (ii-17), (ii-22), (ii-23), (ii-34), (ii-35), (ii-40), (ii-41), (ii-52) 및 (ii-53)으로 표시되는 기가 특히 바람직하다.

수지 (A1), 수지 (A1-1) 및 수지 (A1-2)의 반복 단위 (1)를 제공하는 단량체의 예로서 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물 (이후 '노르보르넨 유도체 ($\alpha 1$)'이라 함)을 들 수 있다.

화학식 6



식 중, R^1 , X' 및 R^2 는 상기 화학식 1에서 정의된 바와 동일하고, R^3 , R^4 , R^5 , n 및 m 은 화학식 2의 상응하는 기호에 대하여 정의된 바와 동일한 의미를 갖는다.

n 및 m 이 0인 화학식 6을 갖는 노르보르넨 유도체 ($\alpha 1$)의 예로는 하기 화합물들을 들 수 있다.

- 5-(2,2,2-트리플루오로-1-히드록시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-(2,2,2-트리플루오로-1-메틸-1-히드록시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-(2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-히드록시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-(2,2,2-트리플루오로-1-메톡시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-(2,2,2-트리플루오로-1-메틸-1-메톡시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-(2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-메톡시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-(2,2,2-트리플루오로-1-메틸카르보닐옥시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-(2,2,2-트리플루오로-1-메틸-1-메틸카르보닐옥시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-(2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-메틸카르보닐옥시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-(2,2,2-트리플루오로-1-*t*-부톡시카르보닐옥시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-(2,2,2-트리플루오로-1-메틸-1-*t*-부톡시카르보닐옥시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 및
- 5-(2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-*t*-부톡시카르보닐옥시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔.

n 이 0이고 m 이 1인 노르보르넨 유도체 ($\alpha 1$)의 특정 예로는 하기 화합물들을 들 수 있다.

- 5-(2-트리플루오로메틸-2-히드록시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-(2-트리플루오로메틸-2-메틸-2-히드록시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸]비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-(2-트리플루오로메틸-2-메톡시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-(2-트리플루오로메틸-2-메틸-2-메톡시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-메톡시에틸]비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-[2-트리플루오로메틸-2-메틸카르보닐옥시에틸]비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-(2-트리플루오로메틸-2-메틸-2-메틸카르보닐옥시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-메틸카르보닐옥시에틸]비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-[2-트리플루오로메틸-2-*t*-부톡시카르보닐옥시에틸]비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-(2-트리플루오로메틸-2-메틸-2-*t*-부톡시카르보닐옥시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 및
- 5-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-*t*-부톡시카르보닐옥시에틸]비시클로[2.2.1]헵트-2-엔.

n 이 1이고 m 이 0인 화학식 6을 갖는 노르보르넨 유도체 ($\alpha 1$)의 예로는 하기 화합물들을 들 수 있다.

- 8-(2,2,2-트리플루오로-1-히드록시에틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
- 8-(2,2,2-트리플루오로-1-메틸-1-히드록시에틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
- 8-(2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-히드록시에틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,

- 8-(2,2,2-트리플루오로-1-메톡시에틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 6-(2,2,2-트리플루오로-1-메틸-1-메톡시에틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-(2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-메톡시에틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-(2,2,2-트리플루오로-1-메틸카르보닐옥시에틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-(2,2,2-트리플루오로-1-메틸-1-메틸카르보닐옥시에틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-(2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-메틸카르보닐옥시에틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-(2,2,2-트리플루오로-1-t-부톡시카르보닐옥시에틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-(2,2,2-트리플루오로-1-메틸-1-t-부톡시카르보닐옥시에틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-(2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-t-부톡시카르보닐옥시에틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔.
 n이 1이고 m이 1인 화학식 6을 갖는 노르보르넨 유도체 (α 1)의 예로는 하기 화합물들을 들 수 있다.
 8-(2-트리플루오로메틸-2-히드록시에틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-(2-트리플루오로메틸-2-메틸-2-히드록시에틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸]테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-(2-트리플루오로메틸-2-메톡시에틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-(2-트리플루오로메틸-2-메틸-2-메톡시에틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-메톡시에틸]테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-[2-트리플루오로메틸-2-메틸카르보닐옥시에틸]테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-(2-트리플루오로메틸-2-메틸-2-메틸카르보닐옥시에틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-메틸카르보닐옥시에틸]테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-[2-트리플루오로메틸-2-t-부톡시카르보닐옥시에틸]테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-(2-트리플루오로메틸-2-메틸-2-t-부톡시카르보닐옥시에틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔, 및
 8-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-t-부톡시카르보닐옥시에틸]테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔.
 이들 노르보르넨 유도체 (α 1) 중에서는 하기 화합물들이 바람직하다.
 5-(2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-히드록시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5-(2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-메톡시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5-(2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-메틸카르보닐옥시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5-(2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-t-부톡시카르보닐옥시에틸)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸]비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-메톡시에틸]비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-메틸카르보닐옥시에틸]비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-t-부톡시카르보닐옥시에틸]비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 8-(2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-히드록시에틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-(2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-메톡시에틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-(2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-메틸카르보닐옥시에틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-(2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-t-부톡시카르보닐옥시에틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸]테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔.

8-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-에톡시에틸]테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔.

8-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-메틸카르보닐 옥시에틸]테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔.

8-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-t-부톡시카르보닐 옥시에틸]테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔.

노르보르넨 유도체 (α 1)은 문헌 [Hiroshi Ito, The American Chemical Society Symposium (1998), Preprint, pages 208-211]에 개시된 방법에 의해 합성될 수 있다.

수지 (A1-1) 및 수지 (A1-2)의 반복 단위 (II)를 제공하는 단량체는 말레산 무수물이다. 말레산 무수물은 노르보르넨 유도체 (α 1), 아래에 기재된 노르보르넨 및 노르보르넨 유도체 (β -1), 및 다른 노르보르넨 유도체와 양호하게 공중합한다. 말레산 무수물과의 공중합은 생성된 수지 (A1-1) 및 수지 (A1-2)의 분자량을 원하는 수준으로 증가시킨다.

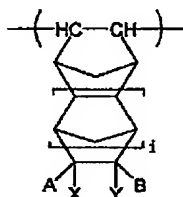
수지 (A1-2)의 반복 단위 (III)를 제공하는 단량체는 카르복실기를 산 불안정기 (ii)로 전환시켜 (메트)아코일산으로부터 유도된 화합물이다.

반복 단위 (III)는 개별적으로 또는 2개 이상이 함께 수지 (A1-2)에 존재할 수 있다.

수지 (A1), 수지 (A1-1) 및 수지 (A1-2)는 반복 단위 (I), (II) 또는 (III) 외에 1종 이상의 반복 단위 (이후 '다른 반복 단위 (a)'라 함)를 포함할 수 있다.

다른 반복 단위 (a)의 예로는 하기 화학식 7로 표시되는 산 불안정기를 함유하는 반복 단위 (이후 '반복 단위 (7)'이라 함)를 들 수 있다.

화학식 7



식 중, A 및 B는 각각 수소 원자, 또는 산의 존재하에 산 작용기를 해리하고 생성하는 탄소 원자수 20 이하의 산 불안정기를 나타내고 (1종 이상의 A 및 B는 산 불안정기임), X 및 Y는 각각 수소 원자, 또는 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 1가 알킬기를 나타내고, i는 0 내지 2의 정수이다.

상기 산 불안정기 (ii)외에 화학식 7의 A 또는 B로 표시되는 산 불안정기의 예로는 하기 기술들을 들 수 있다.

직쇄, 분지쇄 또는 시클릭 알콕시카르보닐기, 예컨대 에톡시카르보닐기, 메톡시카르보닐기, n-프로폭시카르보닐기, 2-프로폭시카르보닐기, n-부톡시카르보닐기, 2-메틸프로폭시카르보닐기, 1-메틸프로폭시카르보닐기, n-펜톡시카르보닐기, n-헥실휴시카르보닐기, n-헵톡시카르보닐기, n-옥틸옥시카르보닐기, n-데실옥시카르보닐기, 시클로헵톡시카르보닐기, 시클로옥틸옥시카르보닐기, 4-t-부틸시클로헵톡시카르보닐기, 시클로헵톡시카르보닐기 및 시클로옥틸옥시카르보닐기; 아릴옥시카르보닐기, 예컨대 페녹시카르보닐기, 4-t-부틸페녹시카르보닐기 및 1-나프틸옥시카르보닐기; 아르알킬옥시카르보닐기, 예컨대 벤질옥시카르보닐기, 4-t-부틸벤질옥시카르보닐기, 페넬옥시카르보닐기 및 4-t-부틸페넬옥시카르보닐기; 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭 1-알킬옥시에톡시카르보닐기, 예컨대 1-메톡시에톡시카르보닐기, 1-에톡시에톡시카르보닐기, 1-n-프로폭시에톡시카르보닐기, 1-i-프로폭시에톡시카르보닐기, 1-n-부톡시에톡시카르보닐기, 1-(2'-메틸프로폭시)에톡시카르보닐기, 1-(1'-메틸프로폭시)에톡시카르보닐기, 1-t-부톡시에톡시카르보닐기, 1-시클로헵톡시에톡시카르보닐기 및 1-(4'-t-부틸시클로헵톡시)에톡시카르보닐기; 1-아릴옥시에톡시카르보닐기, 예컨대 1-페녹시에톡시카르보닐기, 1-(4'-t-부틸페녹시)에톡시카르보닐기 및 1-(1'-나프틸옥시)에톡시카르보닐기; 1-아르알킬옥시에톡시카르보닐기, 예컨대 1-벤질옥시에톡시카르보닐기, 1-(4'-t-부틸벤질옥시)에톡시카르보닐기, 1-페넬옥시에톡시카르보닐기 및 1-(4'-t-부틸페넬옥시)에톡시카르보닐기; 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭 알콕시카르보닐메톡시카르보닐기, 예컨대 메톡시카르보닐메톡시카르보닐기, n-프로폭시카르보닐메톡시카르보닐기, i-프로폭시카르보닐메톡시카르보닐기, n-부톡시카르보닐메톡시카르보닐기, 2-메틸프로폭시카르보닐메톡시카르보닐기, 1-메틸프로폭시카르보닐메톡시카르보닐기, t-부톡시카르보닐메톡시카르보닐기, 시클로헵톡시카르보닐메톡시카르보닐기 및 4-t-부틸시클로헵톡시카르보닐메톡시카르보닐기; 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭 알콕시카르보닐메틸기, 예컨대 메톡시카르보닐메틸기, 에톡시카르보닐메틸기, n-프로폭시카르보닐메틸기, 2-프로폭시카르보닐메틸기, n-부톡시카르보닐메틸기, 2-메틸프로폭시카르보닐메틸기, 1-메틸프로폭시카르보닐메틸기, t-부톡시카르보닐메틸기, 시클로헵톡시카르보닐메틸기 및 4-t-부틸시클로헵톡시카르보닐메틸기; 아릴옥시카르보닐메틸기, 예컨대 페녹시카르보닐메틸기, 4-t-부틸페녹시카르보닐메틸기 및 1-나프틸옥시카르보닐메틸기; 아르알킬옥시카르보닐메틸기, 예컨대 벤질옥시카르보닐메틸기, 4-t-부틸벤질옥시카르보닐메틸기, 페넬옥시카르보닐메틸기 및 4-t-부틸페넬옥시카르보닐메틸기; 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭 2-알콕시카르보닐메틸기, 예컨대 2-메톡시카르보닐메틸기, 2-에톡시카르보닐메틸기, 2-n-프로폭시카르보닐메틸기, 2-i-프로폭시카르보닐메틸기, 2-n-부톡시카르보닐메틸기, 2-(2'-메틸프로폭시)카르보닐메틸기, 2-(1'-메틸프로폭시)카르보

닐에틸기, 2-t-부톡시카르보닐에틸기, 2-시클로헥실옥시카르보닐에틸기 및 2-(4'-t-부틸시클로헥실옥시카르보닐)에틸기; 2-아릴옥시카르보닐에틸기, 예컨대 2-페녹시카르보닐에틸기, 2-(4'-t-부틸페녹시카르보닐)에틸기 및 2-(1'-나프틸옥시카르보닐)에틸기; 2-아르알킬옥시카르보닐에틸기, 예컨대 2-벤질옥시카르보닐에틸기, 2-(4'-t-부틸벤질옥시카르보닐)에틸기, 2-페네틸옥시카르보닐에틸기 및 2-(4'-t-부틸페네틸옥시카르보닐)에틸기; 테트라히드로푸라닐옥시카르보닐기; 및 테트라히드로피라닐옥시카르보닐기.

이들 산 불안정 유기기 (iii) 중, t-부톡시카르보닐기 및 식 (ii-1), (ii-2), (ii-10), (ii-11), (ii-13), (ii-14), (ii-16), (ii-17), (ii-22), (ii-23), (ii-34), (ii-35), (ii-40), (ii-41), (ii-52) 및 (ii-53)으로 표시되는 것들이 특히 바람직하다.

이들 기 중, 화학식 $-COOR'$ (여기서, R'는 탄소 원자수 1 내지 19의 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭 알킬기를 나타냄) 또는 화학식 $-COOCH_2COOR'$ (여기서, R'는 탄소 원자수 1 내지 17의 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭 알킬기를 나타냄)에 상응하는 것들이 바람직하다.

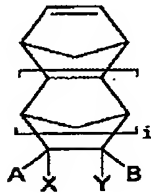
X 또는 Y로 표시되는 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기의 예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, i-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기 등을 들 수 있다.

이들 알킬기 중, 메틸기가 특히 바람직하다.

화학식 5의 i는 0 또는 1 인 것이 바람직하다.

반복 단위 (7)을 제공하는 단량체의 예로서, 하기 화학식 8 (이하 '노르보르넨 유도체 ($\beta-1$)'이라 함)로 표시되는 화합물들을 들 수 있다.

화학식 8



식 중, A, B, X, Y 및 i는 화학식 7에 정의된 바와 동일한 의미를 갖는다.

노르보르넨 유도체 ($\beta-1$)의 예로서 A 및 B 중 하나 또는 모두가 산 불안정기 (ii)이며, A 및 B의 나머지, X 및 Y가 수소 원자이며, i가 0인 화학식 8의 화합물; A 및 B 중 하나 또는 모두가 산 불안정기 (ii)이며, A 및 B의 나머지, X 및 Y가 수소 원자이며, i가 1인 화학식 8의 화합물; 및 하기 화합물들이 있다.

- 5-메톡시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-에톡시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-n-프로폭시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-i-프로폭시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-n-부톡시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-(2'-메틸프로폭시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-(1'-메틸프로폭시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-t-부톡시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-시클로펜틸옥시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-(1'-메틸시클로펜틸옥시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-시클로헥실옥시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-(1'-메틸시클로헥실옥시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-(4'-t-부틸시클로헥실옥시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-페녹시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-(1'-에톡시에톡시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-(1'-시클로헥실옥시에톡시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-t-부톡시카르보닐메톡시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
- 5-테트라히드로푸라닐옥시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,

- 5-테트라히드로피라닐옥시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5-메틸-5-메옥시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5-메틸-5-에톡시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5-메틸-5-n-프로폭시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5-메틸-5-i-프로폭시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5-메틸-5-n-부톡시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5-메틸-5-(2'-메틸프로폭시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5-메틸-5-(1'-메틸프로폭시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5-메틸-5-t-부톡시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5-메틸-5-시클로헥실옥시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5-메틸-5-(4'-t-부틸시클로헥실옥시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5-메틸-5-페녹시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5-메틸-5-(1'-에톡시에톡시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5-메틸-5-(1'-시클로헥실옥시에톡시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5-메틸-5-t-부톡시카르보닐메톡시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5-메틸-5-테트라히드로푸라닐옥시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5-메틸-5-테트라히드로피라닐옥시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5,6-디(메톡시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5,6-디(에톡시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5,6-디(n-프로폭시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5,6-디(i-프로폭시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5,6-디(n-부톡시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5,6-디(2'-메틸프로폭시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5,6-디(1'-메틸프로폭시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5,6-디(t-부톡시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5,6-디(시클로펜틸옥시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5,6-디(1'-메틸시클로펜틸옥시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5,6-디(시클로헥실옥시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5,6-디(1'-메틸시클로헥실옥시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5,6-디(4'-t-부틸시클로헥실옥시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5,6-디(페녹시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5,6-디(1'-에톡시에톡시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5,6-디(1'-시클로헥실옥시에톡시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5,6-디(t-부톡시카르보닐메톡시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5,6-디(테트라히드로푸라닐옥시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5,6-디(테트라히드로피라닐옥시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 8-메톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-에톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-n-프로폭시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-i-프로폭시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-n-부톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-(2'-메틸프로폭시)카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-(1'-메틸프로폭시)카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔.

8-t-부족시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8-시클로펜탈옥시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8-(1'-메틸시클로펜탈옥시카르보닐)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8-시클로헥살옥시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8-(1'-메틸시클로헥살옥시카르보닐)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8-(4'-t-부틸시클로헥살옥시)카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8-페녹시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8-(1'-에톡시에톡시)카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8-(1'-시클로헥살옥시에톡시)카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8-t-부족시카르보닐메톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8-테트라히드로푸라닐옥시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8-테트라히드로피라닐옥시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8-메틸-8-메톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8-메틸-8-에톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8-메틸-8-n-프로폭시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8-메틸-8-i-프로폭시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8-메틸-8-n-부족시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8-메틸-8-(2'-메틸프로폭시)카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8-메틸-8-(1'-메틸프로폭시)카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8-메틸-8-t-부족시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8-메틸-8-시클로헥살옥시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8-메틸-8-(4'-t-부틸시클로헥살옥시)카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8-메틸-8-페녹시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8-메틸-8-(1'-에톡시에톡시)카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8-메틸-8-(1'-시클로헥살옥시에톡시)카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8-메틸-8-t-부족시카르보닐메톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8-메틸-8-테트라히드로푸라닐옥시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8-메틸-8-테트라히드로피라닐옥시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8,9-디(메톡시카르보닐)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8,9-디(에톡시카르보닐)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8,9-디(n-프로폭시카르보닐)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8,9-디(i-프로폭시카르보닐)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8,9-디(n-부족시카르보닐)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8,9-디(2'-메틸프로폭시카르보닐)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8,9-디(1'-메틸프로폭시카르보닐)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
8,9-디(t-부족시카르보닐)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,

- 8.9-디(시클로펜탈옥시카르보닐)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8.9-디(1'-메틸시클로펜탈옥시카르보닐)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8.9-디(시클로헥실옥시카르보닐)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8.9-디(1'-메틸시클로헥실옥시카르보닐)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8.9-디(4'-t-부틸시클로헥실옥시카르보닐)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8.9-디(페녹시카르보닐)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8.9-디(1'-에톡시에톡시카르보닐)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8.9-디(1'-시클로헥실옥시에톡시카르보닐)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8.9-디(t-부톡시카르보닐메톡시카르보닐)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8.9-디(테트라히드로푸라닐옥시카르보닐)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔, 및
 8.9-디(테트라히드로피라닐옥시카르보닐)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔.

이들 노르보르넨 유도체 (β -1) 중, A 및 B 중 하나 또는 모두가 t-부톡시카르보닐기, 1-메틸시클로펜탈옥시카르보닐기, 1-메틸시클로헥실옥시카르보닐기 또는 식 (ii-1), (ii-2), (ii-10), (ii-11), (ii-13), (ii-14), (ii-16), (ii-17), (ii-22), (ii-23), (ii-34), (ii-35), (ii-40), (ii-41), (ii-52) 및 (ii-53)으로 표시되는 기이고, A 및 B의 나머지, X 및 Y가 수소 원자이고, i가 0인 화학식 8의 화합물; A 및 B 중 하나 또는 모두가 t-부톡시카르보닐기, 1-메틸시클로펜탈옥시카르보닐기, 1-메틸시클로헥실옥시카르보닐기 또는 화학식 (ii-1), (ii-2), (ii-10), (ii-11), (ii-13), (ii-14), (ii-16), (ii-17), (ii-22), (ii-23), (ii-34), (ii-40), (ii-41), (ii-52) 및 (ii-53)으로 표시되는 기이고, A 및 B의 나머지, X 및 Y가 수소 원자이고, i가 1인 화학식 8의 화합물; 및 5,6-디(t-부톡시카르보닐메톡시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔, 8-메틸-8-t-부톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔, 8-메틸-8-t-부톡시카르보닐메톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔 등이 바람직하다.

이들 바람직한 노르보르넨 유도체 (β -1)은 또한 아래에 기재되어 있는 수치 (A2)의 다른 반복 단위 (b)를 제공하는 단량체로서 사용될 수 있다.

다음 화합물들은 반복 단위 (7) 이외의 반복 단위 (a)를 제공하는 단량체의 예로서 제시될 수 있다:

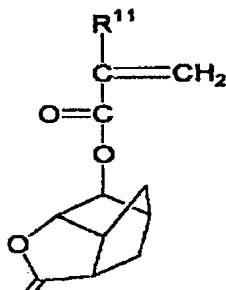
- 노르보르넨 (구체적으로는, 비시클로[2.2.1]헵트-2-엔),
 5-메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5-에틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5-히드록시비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 5-히드록시메틸비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,
 테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-에틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-히드록시테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-히드록시메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-디플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-트리플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-펜타플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8,8-디플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8,9-디플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8,8-비스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,

8,9-비스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-메틸-8-트리플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8,8,9-트리플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8,8,9-트리스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8,8,9,9-테트라플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8,8,9,9-테트라카스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8,8-디플루오로-9,9-비스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8,9-디플루오로-8,9-비스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8,8,9-트리플루오로-9-트리플루오로메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8,8,9-트리플루오로-9-트리플루오로메톡시테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8,8,9-트리플루오로-9-펜타플루오로프로폭시테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-플루오로-8-펜타플루오로에틸-9,9-비스(트리플루오로메틸)-테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8,9-디플루오로-8-헵타플루오로이소프로필-9-트리플루오로메틸-테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-클로로-8,9,9-트리플루오로테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8,9-디클로로-8,9-비스(트리플루오로메틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔,
 8-(2',2',2'-트리플루오로카르보에톡시)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔, 및
 8-메틸-8-(2',2',2'-트리플루오로카르보에톡시)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔과 같은 노르보르
 닌류 또는 이들 노르보르닌류의 유도체 (이하에서는 '노르보르닌 화합물 (β -2)'로 통칭함):
 디시클로펜타디엔, 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데카-8-엔,
 트리시클로[5.2.1.0^{2,6}]데크-3-엔,
 트리시클로[4.4.0.1^{2,5}]운데크-3-엔,
 트리시클로[6.2.1.0^{1,8}]운데크-9-엔,
 트리시클로[6.2.1.0^{1,8}]운데크-4-엔,
 테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}.0^{1,6}]도데크-3-엔,
 8-메틸테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}.0^{1,6}]도데크-3-엔,
 8-에틸리덴테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}.0^{1,12}]도데크-3-엔,
 8-에틸리덴테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}.0^{1,6}]도데크-3-엔,
 펜타시클로[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]펜타데크-4-엔 및
 펜타시클로[7.4.0.1^{2,5}.0^{9,12}.0^{8,13}]펜타데크-3-엔 등의 다른 자한족 불포화 화합물;
 (메트)아크릴산 메틸, (메트)아크릴산 에틸, (메트)아크릴산 n-프로필, (메트)아크릴산 n-부틸, (메트)아
 크릴산 2-메틸프로필, (메트)아크릴산 2-히드록시메틸, (메트)아크릴산 2-히드록시프로필, (메트)아크릴산
 3-히드록시프로필, (메트)아크릴산 시클로프로필, (메트)아크릴산 시클로헥실, (메트)아크릴산
 시클로헥세닐, (메트)아크릴산 시클로헥세닐, (메트)아크릴산 4-메톡시시클로헥실, (메트)아크릴산 2-시클로
 프로필옥시카르보닐메틸, (메트)아크릴산 2-시클로헥세닐옥시카르보닐메틸, (메트)아크릴산 2-시클로헥실카
 르보닐메틸, (메트)아크릴산 2-시클로헥세닐옥시카르보닐메틸 및 (메트)아크릴산 2-(4'-메톡시시클로헥
 실)옥시카르보닐메틸, (메트)아크릴산 노르보르닐, (메트)아크릴산 이소보르닐, (메트)아크릴산 트라시클
 로데카닐, (메트)아크릴산 테트라시클로도데카닐, (메트)아크릴산 디시클로펜타닐, (메트)아크릴산 아다만
 틸, (메트)아크릴산 아다만틸메틸 및 (메트)아크릴산 1-메틸아다만틸 등의 (메트)아크릴산 에스테르;
 α -히드록시메틸아크릴산 메틸, α -히드록시메틸아크릴산 에틸, α -히드록시메틸아크릴산 n-프로필, 및 α -
 α -히드록시메틸아크릴산 n-부틸 등의 α -히드록시메틸아크릴산 에스테르;
 α -(메트)아크릴로일옥시- β -메톡시카르보닐- γ -부티로락톤,
 α -(메트)아크릴로일옥시- β -메톡시카르보닐- γ -부티로락톤,

α -(메트)아크릴로일옥시- β -n-프로폭시카르보닐- γ -부티로락톤,
 α -(메트)아크릴로일옥시- β -i-프로폭시카르보닐- γ -부티로락톤,
 α -(메트)아크릴로일옥시- β -n-부톡시카르보닐- γ -부티로락톤,
 α -(메트)아크릴로일옥시- β -(2-메틸프로폭시)카르보닐- γ -부티로락톤,
 α -(메트)아크릴로일옥시- β -(1-메틸프로폭시)카르보닐- γ -부티로락톤,
 α -(메트)아크릴로일옥시- β -t-부톡시카르보닐- γ -부티로락톤,
 α -(메트)아크릴로일옥시- β -시클로헥실옥시카르보닐- γ -부티로락톤,
 α -(메트)아크릴로일옥시- β -(4-t-부틸시클로헥실옥시)카르보닐- γ -부티로락톤,
 α -(메트)아크릴로일옥시- β -페녹시카르보닐- γ -부티로락톤,
 α -(메트)아크릴로일옥시- β -(1-에톡시에톡시)카르보닐- γ -부티로락톤,
 α -(메트)아크릴로일옥시- β -(1-시클로헥실옥시에톡시)카르보닐- γ -부티로락톤,
 α -(메트)아크릴로일옥시- β -t-부톡시카르보닐메톡시카르보닐- γ -부티로락톤,
 α -(메트)아크릴로일옥시- β -테트라히드로푸라닐옥시카르보닐- γ -부티로락톤,
 α -(메트)아크릴로일옥시- β -테트라히드로피라닐옥시카르보닐- γ -부티로락톤,
 α -메톡시카르보닐- β -(메트)아크릴로일옥시- γ -부티로락톤,
 α -에톡시카르보닐- β -(메트)아크릴로일옥시- γ -부티로락톤,
 α -n-프로폭시카르보닐- β -(메트)아크릴로일옥시- γ -부티로락톤,
 α -i-프로폭시카르보닐- β -(메트)아크릴로일옥시- γ -부티로락톤,
 α -n-부톡시카르보닐- β -(메트)아크릴로일옥시- γ -부티로락톤,
 α -(2-메틸프로폭시)카르보닐- β -(메트)아크릴로일옥시- γ -부티로락톤,
 α -(1-메틸프로폭시)카르보닐- β -(메트)아크릴로일옥시- γ -부티로락톤,
 α -t-부톡시카르보닐- β -(메트)아크릴로일옥시- γ -부티로락톤,
 α -시클로헥실옥시카르보닐- β -(메트)아크릴로일옥시- γ -부티로락톤,
 α -(4-t-부틸시클로헥실옥시)카르보닐- β -(메트)아크릴로일옥시- γ -부티로락톤,
 α -페녹시카르보닐- β -(메트)아크릴로일옥시- γ -부티로락톤,
 α -(1-에톡시에톡시)카르보닐- β -(메트)아크릴로일옥시- γ -부티로락톤,
 α -(1-시클로헥실옥시에톡시)카르보닐- β -(메트)아크릴로일옥시- γ -부티로락톤,
 α -t-부톡시카르보닐메톡시카르보닐- β -(메트)아크릴로일옥시- γ -부티로락톤,
 α -테트라히드로푸라닐옥시카르보닐- β -(메트)아크릴로일옥시- γ -부티로락톤, 및
 α -테트라히드로피라닐옥시카르보닐- β -(메트)아크릴로일옥시- γ -부티로락톤과 같이 산 불안정기가 있는
(메틸)아크릴로일옥시락톤 화합물:
 α -(메트)아크릴로일옥시- γ -부티로락톤,
 α -(메트)아크릴로일옥시- β -플로오로- γ -부티로락톤,
 α -(메트)아크릴로일옥시- β -히드록시- γ -부티로락톤,
 α -(메트)아크릴로일옥시- β -메틸- γ -부티로락톤,
 α -(메트)아크릴로일옥시- β -에틸- γ -부티로락톤,
 α -(메트)아크릴로일옥시- β , β -디메틸- γ -부티로락톤,
 α -(메트)아크릴로일옥시- β -메톡시- γ -부티로락톤,
 β -(메트)아크릴로일옥시- γ -부티로락톤,
 α -플로오로- β -(메트)아크릴로일옥시- γ -부티로락톤,
 α -히드록시- β -(메트)아크릴로일옥시- γ -부티로락톤,
 α -메틸- β -(메트)아크릴로일옥시- γ -부티로락톤,
 α -에틸- β -(메트)아크릴로일옥시- γ -부티로락톤,
 α , α -디메틸- β -(메트)아크릴로일옥시- γ -부티로락톤,
 α -메톡시- β -(메트)아크릴로일옥시- γ -부티로락톤, 및

α -(메트)아크릴로일옥사- δ -메발로노락톤과 같이 산 불안정기가 없는 (메트)아크릴로일옥사락톤 화합물;
하기 화학식 9로 표시되는 화합물

화학식 9



(식 중, R¹¹은 수소 원자 또는 메틸기임):

아세트산 비닐, 프로피온산 비닐 및 부티르산 비닐 등의 비닐 에스테르;

(메트)아크릴로니트릴, α -클로로아크릴로니트릴, 크로톤니트릴, 말레이니트릴, 푸마로니트릴, 메사코니트릴, 시트라코니트릴 및 이타코니트릴 등의 불포화 니트릴 화합물;

(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드, 크로토아미드, 말레인아미드, 푸마르아미드, 메사콘아미드, 시트라콘아미드 및 이타콘아미드 등의 불포화 아미드 화합물;

N-비닐- ϵ -카프로락탐, N-비닐피롤리돈, 비닐피리딘 및 비닐이미다졸;

(메트)아크릴산, 크로톤산, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 이타콘산, 이타콘산 무수물, 시트라콘산, 시트라콘산 무수물 및 메사콘산 등의 불포화 카르복실산 (무수물);

(메트)아크릴산 2-카르복시에틸, (메트)아크릴산 2-카르복시프로필, (메트)아크릴산 3-카르복시프로필, (메트)아크릴산 4-카르복시부틸, (메트)아크릴산 4-카르복시시클로헥실, (메트)아크릴산 카르복시트리시클로데카닐 및 (메트)아크릴산 카르복시테트라시클로데카닐 등의 불포화 카르복실산의 카르복시기 함유 에스테르; 및

상기 불포화 카르복실산 또는 불포화 카르복실산의 카르복시기 함유 에스테르에서 카르복실기가 상기 산 불안정 유기로 전환된 화합물;

을 비롯한 일관능성 단량체; 및

디(메트)아크릴산 메틸렌 글리콜, 디(메트)아크릴산 에틸렌 글리콜, 디(메트)아크릴산 프로판렌 글리콜, 디(메트)아크릴산 1,6-헥산디올, 디(메트)아크릴산 2,5-디메틸-2,5-헥산디올, 디(메트)아크릴산 1,8-옥탄디올, 디(메트)아크릴산 1,9-노난디올, 디(메트)아크릴산 1,4-비스(2-히드록시프로필)벤젠, 디(메트)아크릴산 1,3-비스(2-히드록시프로필)벤젠, 디(메트)아크릴산 1,2-아다만탄디올, 디(메트)아크릴산 1,3-아다만탄디올, 디(메트)아크릴산 1,4-아다만탄디올 및 디(메트)아크릴산 트리시클로데카닐디메틸올 등의 다관능성 단량체.

수지 (A1)에서 반복 단위 (I)의 양은 전체 반복 단위의 양의 1 내지 100 몰%, 바람직하게는 1 ~ 90 몰%, 더욱 바람직하게는 5 내지 80 몰%이다. 만일 반복 단위 (I)의 양이 1 몰% 미만이면, 얻어지는 감방사선성 수지 조성물의 현상성이 저하되는 경향이 있다.

수지 (A1-1)에서 반복 단위 (I)의 양은 일반적으로는 전체 반복 단위의 양의 1 내지 50 몰%이며, 바람직하게는 1 내지 40 몰%, 더욱 바람직하게는 5 내지 40 몰%이다. 만일 반복 단위 (I)의 양이 1 몰% 미만이면, 얻어지는 감방사선성 수지 조성물의 현상성이 저하되는 경향이 있다. 반대로 이 양이 50 몰%를 초과하는 경우에는 레지스트로서의 해상도가 저하되는 경향이 있다.

반복 단위 (II)의 양은 일반적으로는 전체 반복 단위의 양의 1 내지 50 몰%, 바람직하게는 5 내지 50 몰%, 더욱 바람직하게는 10 내지 50 몰%이다. 반복 단위 (II)의 함량이 1 몰% 미만이면, 공중합 속도가 저하되고 얻어지는 감방사선성 수지 조성물이 저하된 현상성을 나타내는 경향이 있다. 반대로 이 함량이 50 몰%를 초과하는 경우에는, 반복 단위 (II)를 제공하는 단량체인 말레산 무수물 부분이 수지 (A1-1)를 제조하는 중합 반응에서 미반응된 상태로 남아있을 수 있다.

나머지 반복 단위 (a)의 양은 일반적으로 40 몰% 이하, 바람직하게는 30 몰% 이하이다.

수지 (A1-2)에서 반복 단위 (I)의 양은 일반적으로 전체 반복 단위의 양의 1 내지 50 몰%, 바람직하게는 5 내지 50 몰%, 더욱 바람직하게는 5 내지 45 몰%이다. 반복 단위 (I)의 양이 1 몰% 미만이면, 얻어지는 감방사선성 수지 조성물의 현상성이 저하되는 경향이 있다. 반대로 이 양이 50 몰%를 초과하면 레지스트

로서의 해상도가 저하되는 경향이 있다.

반복 단위 (II)의 양은 일반적으로 전체 반복 단위의 양의 1 내지 50 몰%, 바람직하게는 5 내지 50 몰%, 더욱 바람직하게는 5 내지 45 몰%이다. 반복 단위 (II)의 함량이 1 몰% 미만이면, 얻어지는 감방사선성 수지 조성물의 현상성이 저하되는 경향이 있다. 이 함량이 50 몰%를 초과하면 레지스트로서의 해상도가 감소하는 경향이 있다.

반복 단위 (III)의 양은 일반적으로 전체 반복 단위의 양의 1 내지 60 몰%, 바람직하게는 5 내지 60 몰%, 더욱 바람직하게는 10 내지 60 몰%이다. 만일 반복 단위 (III)의 함량이 1 몰% 미만이면, 레지스트로서의 해상도가 감소하는 경향이 있다. 이 함량이 60 몰%를 초과하는 경우에는 얻어지는 감방사선성 수지 조성물의 현상성 손상으로 인해 스컴 (scum)과 같은 비현상 부위가 생기는 경향이 있다.

나머지 반복 단위 (a)의 양은 일반적으로는 40 몰% 이하, 바람직하게는 30 몰% 이하이다.

수지 (A1)은 노르보르넨 유도체 ($\alpha 1$)를 바람직하게는 말레산 무수물과 함께, 또는 말레산 무수물과 반복 단위 (III)를 제공하는 단량체와 임의로는 나머지 반복 단위 (a)를 제공하는 단량체들과 함께 적절한 용매 중에서 선택 전이제의 존재하에, 필요하다면 히드록시페놀, 디알킬 과산화물, 디아실 과산화물 또는 아조 화합물 등의 라디칼 중합 개시제를 사용하여 중합함으로써 제조할 수 있다.

이들 성분들의 중합체 사용되는 용매의 예로는, n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난 및 n-데칸 등의 알칸류; 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 데칼린 및 노르보르넨 등의 시클로알칸류; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 및 쿠멘 등의 방향족 탄화수소류; 클로로부탄류, 브로모헥산류, 디클로로에탄류, 이브롬 화 헥사메틸렌, 및 클로로벤젠 등의 할로겐화 탄화수소류; 아세트산 에틸, 아세트산 n-부틸, 아세트산 i-부틸 및 프로피온산 메틸 등의 포화 카르복실산 에스테르; 테트라히드로푸란, 디메톡시에탄류, 및 디에톡 시에탄류 등의 에테르류; 등이 제시될 수 있다.

이들 용매는 개별적으로 사용하거나 둘 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

중합은 일반적으로는 40 내지 120 °C, 바람직하게는 50 내지 90 °C에서, 일반적으로는 1 내지 48 시간 동안, 바람직하게는 1 내지 24 시간 동안 수행한다.

본 발명의 수지 (A1)은 할로겐이나 금속 등의 불순물을 거의 포함하지 않는 것이 바람직하다. 이러한 불 순물의 양이 적을수록, 수지로서의 감도, 해상도, 가공 안정성, 패턴 모양 등이 좋다. 수지 (A1)은 예를 들어, 물 세척이나 액액 추출법 등의 화학적 정제 방법을 이용하거나, 이런 화학적 정제 방법과 한외여과 또는 원상분리 등의 물리적 분리 방법을 병용하여 정제할 수 있다.

이어서, 수지 (A2)를 설명할 것이다.

화학적 (5)에서 R^6 , R^8 또는 R^{10} 으로 표시되는 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기의 예로서 는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 2-메틸프로필기, 1-메틸프로필기, t-부틸기 등 을 들 수 있다.

R^6 , R^8 또는 R^{10} 으로 표시되는 1가 산소 함유 극성 기의 예로서는 히드록실기; 카르복실기; 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 히드록시알킬기, 예를 들어 히드록시메틸기, 1-히드록시에틸기, 2-히드록시에틸기, 1-히드록시-n-프로필기, 2-히드록시-n-프로필기, 3-히드록시-n-프로필기, 1-히드록시-n-부틸기, 2-히드록시-n-부틸기, 3-히드록시-n-부틸기 및 4-히드록시-n-부틸기를 들 수 있다.

이들 산소 함유 극성 기 중에서 히드록실기, 카르복실기, 히드록시메틸기, 메톡시기, 에톡시기 등이 바람직 하다.

R^6 , R^8 또는 R^{10} 으로 표시되는 1가 질소 함유 극성 기의 예로서는 시아노기; 탄소 원자수 2 내지 5의 직쇄 또는 분지쇄 시아노알킬기, 예를 들어 시아노메틸기, 1-시아노에틸기, 2-시아노에틸기, 1-시아노-n-프로필기, 2-시아노-n-프로필기, 3-시아노-n-프로필기, 1-시아노-n-부틸기, 2-시아노-n-부틸기, 3-시아노-n-부틸기 및 4-시아노-n-부틸기를 들 수 있다.

이들 질소 함유 극성 기 중에서 시아노기, 시아노메틸기, 1-시아노에틸기 등이 바람직하다.

화학적 (5)에서 R^6 , R^8 또는 R^{10} 으로 표시되는 특히 바람직한 기는 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 히드록실기, 카르복실기, 히드록시메틸기, 메톡시기, 에톡시기, 시아노기, 시아노메틸기, 1-시아노에틸기 등이다.

화학적 (5)에서 m 및 n은 바람직하게는 0 또는 1이다.

구조 단위 (IV)는 수지 (A2)에서 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

구조 단위 (IV)는 수지 (A2)에서 화학식 (6)의 노르보르넨 유도체 ($\alpha 1$)와 유사하지만 R^3 , R^4 및 R^5 를 각각 R^6 , R^8 또는 R^{10} 으로 교체시킨 화합물 (이러한 화합물을 이하 '노르보르넨 유도체 ($\alpha 2$)'로 부름)의 개환 중합에 의해, 예를 들면 이후 설명하는 치환(metathesis) 축매의 존재 하에 형성될 수 있다.

수지 (A2)는 치환 축매를 사용하는 개환 중합에 의해 수득되는 1종 이상의 다른 구조 단위 (이하 '기타 구 조 단위 (b)'로 부름)를 추가로 포함할 수 있다.

기타 구조 단위 (b)를 제공하는 단량체의 예로서는 동일한 노르보르넨 유도체 ($\beta-1$), 노르보르넨 화합물 ($\beta-2$), 및 수지 (A1)와 관련하여 제시된 다른 치환 축매 불포화 화합물을 들 수 있다.

수지 (A2)에서 구조 단위 (IV)의 양은 구조 단위의 총량의 1 내지 100 몰%, 바람직하게는 5 내지 90 몰% 및 더욱 바람직하게는 10 내지 80 몰%이다. 구조 단위 (IV)의 양이 1 몰% 미만이면, 생성된 감방사선성 수지 조성물의 현상능이 감소하는 경향이 있다.



수지 (A2)는 임의로 노르보르넨 유도체 ($\beta-1$), 노르보르넨 유도체 ($\beta-2$), 및 치환 촉매를 사용하여 적절한 용매 중에서 개환 (공)중합에 의해 공중합가능한 치환족 불포화 화합물과 같은 다른 단량체와 함께, 노르보르넨 유도체 ($\alpha 2$)의 개환 (공)중합에 의해 제조한다.

치환 촉매는 일반적으로 W, Mo 및 Re로 이루어진 군 중에서 선택된 원소의 화합물 (이하 '특이적 전이 금속 화합물'로 부름) 1종 이상과 대밍(Deming's) 주가용표의 제IA족, 제IIA족, 제IIIA족, 제IVA족 또는 제IVB족에 속하고 금속-탄소 결합 또는 금속-수소 결합을 갖는 화합물 (이하 '특이적 유기금속 화합물'로 부름)과의 조합물이다.

특이적 전이 금속 화합물의 예로서는 W, Mo 또는 Re의 할로겐화물, 옥시할로겐화물, 알콕시할로겐화물, 알콕시드, 카르보네이트, (옥시)아세틸아세토네이트, 카르보닐 착물, 아세토니트릴 착물 및 수소화물 착물, 및 이들 화합물의 유도체를 들 수 있다. 이들 화합물 중에서 W 또는 Mo의 화합물, 더 특히 W 또는 Mo의 할로겐화물, 옥시할로겐화물 또는 알콕시할로겐화물이 중합 활성 및 실용성 면에서 바람직하다.

특이적 전이 금속 화합물은 트리페닐포스핀($P(C_6H_5)_3$) 또는 피리딘(NC_5H_5) 등과 같은 적절한 시약과 혼유제이트된 화합물일 수 있다.

특이적 전이 금속 화합물의 구체적인 예로서 다음 화합물들을 들 수 있다: WCl_6 , WCl_5 , WCl_4 , WBr_6 , WBr_5 , WBr_4 , $MoCl_5$, $MoCl_4$, $MoCl_3$, $ReCl_5$, $ReCl_4$, $WOCl_3$, $WOCBr_3$, $MoOCBr_3$, $ReOCBr_3$, $WCl_2(OC_2H_5)_4$, $W(OC_2H_5)_6$, $MoCl_3(OC_2H_5)_2$, $Mo(OC_2H_5)_5$, $WO_2(acac)_2$ {여기서 'acac'는 아세틸아세토네이트 잔기를 나타냄}, $MoO_2(acac)_2$, $W(OCOR)_5$ {여기서 'OCOR'은 카르복실산 잔기를 나타냄}, $Mo(OCOR)_5$, $W(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $Re_2(CO)_{10}$, $WCl_5 \cdot P(C_6H_5)_3$, $MoCl_5 \cdot P(C_6H_5)_3$, $ReOBr_3 \cdot P(C_6H_5)_3$, $WCl_6 \cdot NC_5H_5$, $W(CO)_5 \cdot P(C_6H_5)_3$ 및 $W(CO)_3 \cdot (CH_3CN)_3$.

이들 중에서 WCl_6 , $MoCl_5$, $WCl_2(OC_2H_5)_4$ 및 $MoCl_3(OC_2H_5)_2$ 등이 바람직하다.

이들 특이적 전이 금속 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

치환 촉매를 구성하는 특이적 전이 금속 화합물 성분은 중합 반응계에서 반응함으로써 특이적 전이 금속 화합물을 형성하는 2종 이상의 화합물들의 혼합물일 수 있다.

특이적 유기금속 화합물의 구체적인 예로서 다음 화합물들을 들 수 있다: $n-C_4H_9Li$, $n-C_3H_7Na$, C_6H_5Na , CH_3MgI , C_2H_5MgBr , CH_3MgBr , $n-C_3H_7MgCl$, $t-C_4H_9MgCl$, $CH_2=CHCH_2MgCl$, $(C_2H_5)_2Zn$, $(C_2H_5)_2Cd$, $CaZn(C_2H_5)_4$, $(CH_3)_3B$, $(C_2H_5)_3B$, $(n-C_4H_9)_3B$, $(CH_3)_3Al$, $(CH_3)_2AlCl$, CH_3AlCl_2 , $(CH_3)_3Al_2Cl_3$, $(C_2H_5)_3Al$, $(C_2H_5)_2Al \cdot O(C_2H_5)_2$, $(C_2H_5)_2AlCl$, $C_2H_5AlCl_2$, $(C_2H_5)_2AlH$, $(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$, $(C_2H_5)_2AlCN$, $LiAl(C_2H_5)_2$, $(n-C_3H_7)_3Al$, $(i-C_4H_9)_3Al$, $(i-C_4H_9)_2AlH$, $(n-C_6H_{13})_3Al$, $(n-C_6H_{17})_3Al$, $(C_6H_5)_3Al$, $(CH_3)_4Ga$, $(CH_3)_4Sn$, $(n-C_4H_9)_3Sn$, $(C_2H_5)_3SnH$, LiH , NaH , B_2H_6 , $NaBH_4$, AlH_3 , $LiAlH_4$ 및 TiH_4 .

이들 중에서 $(CH_3)_3Al$, $(CH_3)_2AlCl$, CH_3AlCl_2 , $(CH_3)_3Al_2Cl_3$, $(C_2H_5)_3Al$, $(C_2H_5)_2AlCl$, $C_2H_5AlCl_2$, $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$, $(C_2H_5)_2AlH$, $(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$, $(C_2H_5)_2AlCN$, $(n-C_3H_7)_3Al$, $(i-C_4H_9)_3Al$, $(i-C_4H_9)_2AlH$, $(n-C_6H_{13})_3Al$, $(n-C_6H_{17})_3Al$ 및 $(C_6H_5)_3Al$ 등이 바람직하다.

이들 특이적 유기금속 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

특이적 전이 금속 화합물:특이적 유기금속 화합물의 비는 1:1 내지 1:100, 바람직하게는 1:2 내지 1:500이다.

1종 이상의 활성화제 (a) 내지 (i)를 촉매 활성을 촉진시키기 위해 특이적 전이 금속 화합물과 특이적 유기금속 화합물의 조합물로 이루어진 촉매에 첨가할 수 있다.

활성화제 (a): 붕소 화합물, 예를 들어 B , BF_3 , BCl_3 , $B(O-n-C_4H_9)_3$, $BF_3 \cdot O(CH_3)_2$, $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, $BF_3 \cdot O(n-C_4H_9)_2$, $BF_3 \cdot 2C_6H_5OH$, $BF_3 \cdot 2CH_3COOH$, $BF_3 \cdot CO(NH_2)_2$, $BF_3 \cdot N(C_2H_5OH)_3$, $BF_3 \cdot$ 피페리딘, $BF_3 \cdot NH_2C_2H_5$, B_2O_3 및 H_3BO_3 ; 규소 화합물, 예를 들어 $Si(OC_2H_5)_4$ 및 $Si(Cl)_4$.

활성화제 (b): 알코올, 하이드로페록시드, 디알킬페록시드 및 디아실페록시드

활성화제 (c): 물

활성화제 (d): 산소

활성화제 (e): 알데히드, 카르보닐 화합물, 예를 들어 케톤, 및 이들 화합물의 올리고머 또는 중합체

활성화제 (f): 환식 에테르, 예를 들어 에틸렌 옥사이드, 에피클로로하이드린, 및 옥세탄

활성화제 (g): 아마이드, 예를 들어 N,N-디메틸포름아미드 및 N,N-디메틸아세트아미드; 아민, 예를 들어 아닐린, 모르폴린 및 피페리딘; 및 아조 화합물, 예를 들어 아조벤젠

활성화제 (h): N-니트로소 화합물, 예를 들어 N-니트로소디메틸아민, N-니트로소디페닐아민

활성화제 (i): 질소-염소 결합 또는 황-염소 결합을 갖는 화합물, 예를 들어 트리클로로메틸라민, N-클로로숙신아미드 및 페닐술폰릴 클로라이드.

이들 활성화제:특이적 전이 금속 화합물의 비는 일반적으로 특정될 수 없으며, 이는 그 비가 사용된 활성화제의 종류에 따라 상당히 변할 수 있기 때문이다. 많은 경우, 상기 비는 0.005:1 내지 10:1, 바람직하게는 0.05:1 내지 3.0:0.1의 범위에 있다.

개환 (공)중합에 의해 얻은 수지 (A2)의 분자량은 치환 측매의 종류와 농도, 중합 온도, 용매의 종류와 양, 단량체 농도 등과 같은 반응 조건을 변화시킴으로써 제어할 수 있지만, 반응계에 적합한 분자량 개질제를 첨가함으로써 분자량을 제어하는 것이 바람직하다.

분자량 개질제의 예로서는 α -올레핀, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨 및 1-데센; α , ω -디올레핀, 예를 들어 1,3-부타디엔 및 1,4-펜타디엔; 비닐 방향족 화합물, 예를 들어 스티렌 및 α -매틸스티렌; 아세틸렌; 및 극성 알릴 화합물, 예를 들어 알릴 클로라이드, 알릴 아세테이트 및 트리메틸알릴옥사실란을 들 수 있다.

이들 분자량 개질제는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

분자량 개질제의 양은 일반적으로 단량체의 총량의 0.005 내지 2 몰%, 바람직하게는 0.02 내지 1.0 몰%, 더 바람직하게는 0.03 내지 0.7 몰%이다.

개환 중합을 위해 사용되는 용매의 예로는 알칸, 예를 들어 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난 및 n-데칸; 시클로알칸, 예를 들어 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 데칼린 및 노르보난; 방향족 탄화수소, 예를 들어 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 및 쿠멘; 할로겐화 탄화수소, 예를 들어 클로로부탄, 브로모헥산, 디클로로에탄, 헥사메틸렌 디브로마이드 및 클로로벤젠; 포화 카르복실산 에스테르, 예를 들어 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트, i-부틸 아세테이트 및 메틸 프로피오네이트 등을 들 수 있다.

이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

방사선 투과도의 관점에서, 본 발명의 수지 (A2)는 탄소-탄소 불포화 결합을 가능한 한 소량으로 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 수지 (A2)는 개환 (공)중합과 과정 중에 적절한 시점에서 또는 개환 (공)중합 이후 수소화 반응, 수화 반응, 할로겐화 반응 및 할로겐화-수소화 반응과 같은 부가 반응을 수행함으로써 제조할 수 있다. 특히 바람직한 수지 (A2)는 수소화 반응에 의해 얻어진 것이다.

수소화 수지 (A2)의 수소화도는 바람직하게는 70% 이상, 더 바람직하게는 90% 이상, 더욱 더 바람직하게는 100%이다.

올레핀 화합물의 수소화 반응에서 흔히 사용되는 촉매를 상기 수소화 반응에서 사용할 수 있다.

이러한 수소화 촉매 중에서 비교할 수 있는 촉매의 예로서는 탄소, 실리카, 알루미늄 또는 이산화티탄과 같은 담체 상에 담지시킨 Pd, Pt, Ni, Rh 또는 Ru와 같은 귀금속을 갖는 고체 촉매를 들 수 있다. 이들 비교할 수 있는 촉매는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

균질계 촉매의 예로서는 니켈 나프테네이트/트리메틸알루미늄 촉매, 니켈 아세틸아세토네이트/트리메틸알루미늄 촉매, 코발트 옥테네이트/n-부틸 리튬 촉매, 티타노센 디클로라이드/디메틸알루미늄 모노클로라이드 촉매, 및 로튬 촉매, 예를 들어 아세트산로튬, 클로로트리스(트리페닐포스핀) 로튬 등을 들 수 있다. 이들 균질계 촉매는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

이들 수소화 촉매 중에서 비교할 수 있는 촉매가 높은 반응 활성, 반응 후 촉매 제거의 용이성 및 생성된 수지 (A2)의 뛰어난 색조 때문에 바람직하다.

수소화 반응은 대기압 내지 300 atm, 바람직하게는 3 내지 200 atm의 수소 기체압 하에서 일반적으로 0 내지 200°C, 바람직하게는 20 내지 180°C의 온도에서 수행한다.

또한, 본 발명의 수지 (A2)는 불순물을 가능한 한 소량으로 함유해야 한다. 불순물은 주로 개환 (공)중합 반응에 사용된 촉매로부터 기인한다. 수지 조성물을 레지스트로서 사용하는 경우에 특히 주의할 기술되어야 하는 불순물로서는 할로겐, 예를 들어 불소, 염소 및 브롬, 및 대일 주기율표의 제IV족, 제V족, 제VI족, 제VII족 또는 제VIII족에 속하는 금속이 있다. 바람직한 수지 (A2)는 할로겐 불순물을 3 ppm 이하, 특히 2 ppm 이하로 함유하고 금속 불순물을 300 ppb 이하, 특히 100 ppb 이하로 함유해야 한다. 상기한 한계 미만의 불순물 함량은 레지스트로서 감도, 해상도 및 가공 안정성을 보장하고 본 발명의 감방사선성 수지 조성물을 사용하여 제조된 반도체의 수율을 증가시킨다. 불순물이 잔류 할로겐인 경우에 수지 (A) 중에서 불순물을 감소시키는 방법으로서 (1) 수지 용액을 정제수로 세척하거나 추출 (액체-액체 추출)하는 방법, (2) 정제수를 사용하는 세척 또는 액체-액체 추출과 한외여과, 원심분리 등과 같은 물리적인 정제법과의 조합, (3) 방법 (1) 또는 (2)에서 정제수 대신 알칼리성 수용액 또는 산성 수용액을 사용하는 방법 등을 들 수 있다. 불순물이 잔류 금속인 경우에는 방법 (1) 내지 (3) 외에, (4) 수지를 산화, 환원, 리간드 교환, 카운터이온 교환 등으로 처리하여 잔류 금속의 용매 또는 물 중 용해도를 증가시킨 다음 방법 (1), (2) 또는 (3)을 적용하는 방법을 들 수 있다.

불순물의 양을 감소시키기 위한 이들 처리법은 수지 (A2)의 제조를 위한 개환 (공)중합 이후 적절한 시점에 수행할 수 있다.

본 발명의 수지 (A)는 산 불안정기를 갖는다. 따라서, 수지 (A)의 구조 (1)에서 R¹기가 산 불안정기 (i) 이외의 기인 경우, 산 불안정기를 갖는 단량체를 예를 들면 노르보르넨 유도체 ($\alpha 1$) 또는 노르보르넨 유도체 ($\alpha 2$)와 공중합시켜야 한다. 그러한 산 불안정기를 갖는 단량체는 R¹기가 산 불안정기 (i)인 경우에도 또한 사용할 수 있다.

겔 투과 크로마토그래피 (GPC)로 측정된 수지 (A)의 폴리스티렌 표준 중량 평균 분자량 (이하 'M_w'로 칭함)은 일반적으로 3,000 내지 300,000, 바람직하게는 4,000 내지 200,000, 더욱 더 바람직하게는 5,000 내지 100,000이다. 수지 (A)의 M_w가 3,000 미만이면 레지스트로서의 내열성이 감소하는 경향이 있다. M_w가 300,000을 초과하면 레지스트로서의 현상성이 감소하는 경향이 있다.

수지 (A)의 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)로 측정된 폴리스티렌 표준 수 평균 분자량 (이하 'M_n'으로 칭함)에 대한 M_w의 비 (M_w/M_n)는 일반적으로 1 내지 5, 바람직하게는 1 내지 3이다.

본 발명에서 수지 (A)는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

성분 (B)

본 발명의 성분 (B)는 노광시 산을 발생시키는 광산발생제 (이하 '산 발생제 (B)'로 부름)이다.

산 발생제 (B)는 노광시 발생된 산의 작용에 의해 수지 (A) 중의 산 불안정기를 해리시킨다. 그 결과, 레지스트 필름의 노광된 부분은 알칼리성 현상제에 쉽게 가용성으로 되어 포지티브-색조의 레지스트 패턴을 형성한다.

산 발생제 (B)의 예로서는 오늄염, 할로겐 함유 화합물, 디아조케톤 화합물, 술폰 화합물, 술포네이트 화합물 등을 들 수 있다.

산 발생제 (B)의 예는 다음과 같다.

오늄염 화합물:

오늄염 화합물의 예로는 요오도늄염, 술포늄염(테트라히드로티오페늄염 포함), 포스포늄염, 디아조늄염 및 피리디늄염을 들 수 있다.

다음 화합물은 오늄염 화합물의 바람직한 특정 예로 주어질 수 있다.

디페닐요오도늄트리플루오로메탄술포네이트,

디페닐요오도늄노나플루오로-n-부탄술포네이트,

디페닐요오도늄퍼플루오로-n-옥탄술포네이트,

비스(4-t-부틸페닐)요오도늄트리플루오로메탄술포네이트,

비스(4-t-부틸페닐)요오도늄노나플루오로-n-부탄술포네이트,

비스(4-t-부틸페닐)요오도늄퍼플루오로-n-옥탄술포네이트,

트리페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트,

트리페닐술포늄노나플루오로-n-부탄술포네이트,

트리페닐술포늄퍼플루오로-n-옥탄술포네이트,

트리페닐술포늄 10-칸토술포네이트,

시클로헥실 · 2-옥소시클로헥실 · 메틸술포늄트리플루오로메탄술포네이트,

디시클로헥실 · 2-옥소시클로헥실술포늄트리플루오로메탄술포네이트,

2-옥소시클로헥실디메틸술포늄트리플루오로메탄술포네이트,

1-나프틸디메틸술포늄트리플루오로메탄술포네이트,

1-나프틸디에틸술포늄트리플루오로메탄술포네이트,

4-시아노-1-나프틸디메틸술포늄트리플루오로메탄술포네이트,

4-니트로-1-나프틸디메틸술포늄트리플루오로메탄술포네이트,

4-메틸-1-나프틸디메틸술포늄트리플루오로메탄술포네이트,

4-시아노-1-나프틸디에틸술포늄트리플루오로메탄술포네이트,

4-니트로-1-나프틸디에틸술포늄트리플루오로메탄술포네이트,

4-메틸-1-나프틸디에틸술포늄트리플루오로메탄술포네이트,

4-히드록시-1-나프틸디메틸술포늄트리플루오로메탄술포네이트,

4-히드록시-1-나프틸테트라히드로티오페늄트리플루오로메탄술포네이트,

4-히드록시-1-나프틸테트라히드로티오페늄노나플루오로-n-부탄술포네이트,

4-히드록시-1-나프틸테트라히드로티오페늄퍼플루오로-n-옥탄술포네이트,

4-메톡시-1-나프틸테트라히드로티오페늄트리플루오로메탄술포네이트,

4-메톡시-1-나프틸테트라히드로티오페늄노나플루오로-n-부탄술포네이트,

4-메톡시-1-나프틸테트라히드로티오페늄퍼플루오로-n-옥탄술포네이트,

4-에톡시-1-나프틸테트라히드로티오페늄트리플루오로메탄술포네이트,

4-에톡시-1-나프틸테트라히드로티오페늄노나플루오로-n-부탄술포네이트,

4-에톡시-1-나프틸테트라히드로티오페늄퍼플루오로-n-옥탄술포네이트,

4-n-부톡시-1-나프틸테트라히드로티오페늄트리플루오로메탄술포네이트,

4-n-부톡시-1-나프틸테트라히드로티오페늄노나플루오로-n-부탄술포네이트,

4-n-부톡시-1-나프틸테트라히드로티오페늄퍼플루오로-n-옥탄술포네이트,

- 59-31

할로겐 함유 화합물:

할로겐 함유 화합물의 예로는 할로알킬기 함유 탄화수소 화합물 및 할로알킬 기 함유 헤테로시클릭 화합물 등을 들 수 있다.

바람직한 할로겐 함유 화합물의 특정 예로는 (트리클로로메틸)-s-트리아진 유도체, 예를 들어 페닐비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 4-메톡시페닐비스(트리클로로메틸)-s-트리아진 및 1-나프틸비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 및 1,1-비스(4'-클로로페닐)-2,2,2-트리클로로에탄 등을 들 수 있다.

디아조케톤 화합물:

디아조케톤 화합물의 예로는 1,3-디케토-2-디아조 화합물, 디아조벤조퀴논 화합물 및 디아조나프토퀴논 화합물 등을 들 수 있다.

바람직한 디아조케톤 화합물의 특정 예로는,

1,2-나프토퀴논디아지도-4-술포닐 클로라이드,

1,2-나프토퀴논디아지도-5-술포닐 클로라이드,

1,2-나프토퀴논디아지도-4-술포네이트 또는

2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논의 1,2-나프토퀴논디아지도-5-술포네이트,

1,2-나프토퀴논디아지도-4-술포네이트 또는

1,1,1-트리스(4'-히드록시페닐)에탄의 1,2-나프토퀴논디아지도-5-술포네이트 등을 들 수 있다.

술포 화합물:

술포 화합물의 예로는 β -케토술포, β -술포닐술포 및 이들 화합물의 α -디아조 화합물 등을 들 수 있다.

바람직한 술포 화합물의 특정 예로는 4-트리스페닐술포, 메틸페닐술포 및 비스(페닐술포)에탄 등을 들 수 있다.

술포네이트 화합물:

술포네이트 화합물의 예로는 알킬 술포네이트, 알킬 에미드 술포네이트, 할로알킬 술포네이트, 아릴 술포네이트 및 에미드 술포네이트 등을 들 수 있다.

바람직한 술포 화합물의 특정 예로는 벤조인도실레이트, 피로갈롤의 트리스(트리플루오로메탄술포네이트), 니트로벤질-9,10-디에톡시아트라센-2-술포네이트, 트리플루오로메탄술포닐비스(2,2,1)헵트-5-엔-2,3-디카르보디이미드, 노나플루오로-n-부탄술포닐비스(2,2,1)헵트-5-엔-2,3-디카르보디이미드, 퍼플루오로-n-옥탄술포닐비스(2,2,1)헵트-5-엔-2,3-디카르보디이미드, N-히드록시숙신이미드트리플루오로메탄술포네이트, n-히드록시숙신이미드노나플루오로-n-부탄술포네이트, N-히드록시숙신이미드퍼플루오로-n-옥탄술포네이트 및 1,8-나프탈렌디카르복실산 이미드 트리플루오로메탄술포네이트 등을 들 수 있다.

이들 산 발생제 (8)중에서 특히 바람직한 화합물은 다음과 같다.

다페닐요오도늄트리플루오로메탄술포네이트,

다페닐요오도늄노나플루오로-n-부탄술포네이트,

다페닐요오도늄퍼플루오로-n-옥탄술포네이트,

비스(4-t-부틸페닐)요오도늄트리플루오로메탄술포네이트,

비스(4-t-부틸페닐)요오도늄노나플루오로-n-부탄술포네이트,

비스(4-t-부틸페닐)요오도늄퍼플루오로-n-옥탄술포네이트,

트리페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트,

트리페닐술포늄노나플루오로-n-부탄술포네이트,

트리페닐술포늄퍼플루오로-n-옥탄술포네이트,

시클로헥실 · 2-옥소시클로헥실 · 메틸술포늄트리플루오로메탄술포네이트,

디시클로헥실 · 2-옥소시클로헥실 술포늄트리플루오로메탄술포네이트,

2-옥소시클로헥실디메틸술포늄트리플루오로메탄술포네이트,

4-히드록시-1-나프틸디메틸술포늄트리플루오로메탄술포네이트,

4-히드록시-1-나프틸테트라히드로티오페닐트리플루오로메탄술포네이트,

4-히드록시-1-나프틸테트라히드로티오페닐노나플루오로-n-부탄술포네이트,

4-히드록시-1-나프틸테트라히드로티오페닐퍼플루오로-n-옥탄술포네이트,

1-(1'-나프틸아세토메틸)테트라히드로티오페닐트리플루오로메탄술포네이트,

1-(1'-나프틸아세토메틸)테트라히드로티오페닐노나플루오로-n-부탄술포네이트,

1-(1'-나프틸아세토메틸)테트라히드로티오페닐퍼플루오로-n-옥탄술포네이트.

1-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)테트라하드로티오페닐트리플루오로메탄술포네이트,
 1-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)테트라하드로티오페닐트리플루오로-*n*-부탄술포네이트,
 1-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)테트라하드로티오페닐트리플루오로-*n*-옥탄술포네이트,
 트리플루오로메탄술포닐비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르보디이미드,
 노나플루오로-*n*-부탄술포닐비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르보디이미드,
 퍼프루오로-*n*-옥탄술포닐비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르보디이미드,
n-히드록시숙신이미드트리플루오로메탄술포네이트,
n-히드록시숙신이미드노나플루오로-*n*-부탄술포네이트,
n-히드록시숙신이미드퍼프루오로-*n*-옥탄술포네이트, 및
 1,8-나프탈렌 디카르복실산 이미드트리플루오로메탄술포네이트.

본 발명에서, 산 발생제 (B)는 개별적으로 또는 두 중 이상을 배합하여 사용할 수 있다.

본 발명에 사용되는 산 발생제 (B)의 양은 레지스트로서 감도 및 현상능을 보장하는 측면에서 통상 수치 (A) 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부, 바람직하기로는 0.5 내지 7 중량부이다. 산 발생제 (B)의 양이 0.1 중량부 미만인 경우, 감도 및 현상능이 저하되는 경향이 있다. 산 발생제 (B)의 양이 10 중량부를 초과하는 경우, 방사선 투과율이 저하되기 때문에 각각 레지스트 패턴을 얻을 수 없다.

첨가제

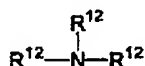
본 발명의 감방사선성 수치 조성물에 산 확산 조절제를 가하는 것이 바람직하다. 산 확산 조절제는 노광 시 레지스트 필름에서의 산 발생제 (B)로부터 발생되는 산의 확산을 조절하여 비노광 영역에서의 바람직하지 않은 화학 반응을 방해한다.

산 확산 조절제를 가하면 생성된 감방사선성 수치 조성물의 저장 안정성 및 레지스트로서의 해상도를 향상시킨다. 또한, 산 확산 조절제를 가하면 노광과 현상 사이의 노광후 지연(post-exposure delay, PED)의 변화 때문에 레지스트 패턴의 라인 폭이 변하는 것을 방지함으로써 가공 안정성이 현저하게 우수한 조성물을 얻을 수 있다.

산 확산 조절제로는 노광 도중에 또는 레지스트 패턴 형성을 위한 가열 도중에 염기도가 변하지 않는 질소 함유 유기 화합물이 바람직하다.

그러한 질소 함유 유기 화합물의 예로는 하기 화학식 (10)의 화합물(이후로 '질소 함유 화합물 (a)'로 함), 분자중에 2 개의 질소 원자를 갖는 화합물(이후로 '질소 함유 화합물 (b)'로 함), 3 개 이상의 질소 원자를 갖는 폴리이미노 화합물 또는 중합체(이후로는 총칭하여 '질소 함유 화합물 (c)'로 함), 4급 암모늄 히드록시드 화합물, 아미드기 함유 화합물, 우레아 화합물 및 질소 함유 헤테로시클릭 화합물 등을 들 수 있다.

화학식 10



상기 식에서, R^{12} 는 각각 수소 원자, 치환되거나 비치환된 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭 알킬기, 치환되거나 비치환된 아릴기, 또는 치환되거나 비치환된 아르알킬기이다.

질소 함유 화합물 (a)의 예로는 *n*-헥실아민, *n*-헵틸아민, *n*-옥틸아민, *n*-노닐아민, *n*-데실아민 및 시클로헥실아민과 같은 모노(시클로)알킬아민; 디-*n*-부틸아민, 디-*n*-펜틸아민, 디-*n*-헥실아민, 디-*n*-헵틸아민, 디-*n*-옥틸아민, 디-*n*-노닐아민, 디-*n*-데실아민, 시클로헥실메틸아민 및 디시클로헥실아민과 같은 디(시클로)알킬아민; 트리에틸아민, 트리-*n*-프로필아민, 트리-*n*-부틸아민, 트리-*n*-펜틸아민, 트리-*n*-헥실아민, 트리-*n*-헵틸아민, 트리-*n*-옥틸아민, 트리-*n*-노닐아민, 트리-*n*-데실아민, 시클로헥실디메틸아민, 디시클로헥실메틸아민 및 트리시클로헥실아민과 같은 트리(시클로)알킬아민; 아닐린, *N*-메틸아닐린, *N,N*-디메틸아닐린, 2-메틸아닐린, 3-메틸아닐린, 4-메틸아닐린, 4-니트로아닐린, 디페닐아민, 트리페닐아민 및 나프틸아민과 같은 방향족 아민 등이 포함된다.

질소 함유 화합물 (11)의 예에는 에틸렌디아민, *N,N,N',N'*-테트라메틸에틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐 에테르, 4,4'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노디페닐아민, 2,2-비스(4'-아미노페닐)프로판, 2-(3'-아미노페닐)-2-(4'-아미노페닐)프로판, 2-(4'-아미노페닐)-2-(3'-히드록시페닐)프로판, 2-(4'-아미노페닐)-2-(4'-히드록시페닐)프로판, 1,4-비스[1'-(4'-아미노페닐)-1'-메틸에틸]벤젠, 1,3-비스[1'-(4'-아미노페닐)-1'-메틸에틸]벤젠, 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르 등이 포함된다.

질소 함유 화합물 (c)의 예에는 폴리에틸렌아민, 폴리알릴아민, 2-디메틸아미노에틸아크릴아미드의 중합체 등을 들 수 있다.

4급 암모늄 히드록시드 화합물의 예에는 테트라메틸암모늄 히드록시드, 테트라에틸암모늄 히드록시드, 테

트라-n-프로필암모늄 히드록시드, 테트라-n-부틸암모늄 히드록시드 등을 들 수 있다.

아미드기 함유 화합물의 예에는 N-t-부톡시카르보닐 디-n-옥틸아민, N-t-부톡시카르보닐 디-n-노닐아민, N-t-부톡시카르보닐 디-n-데실아민, N-t-부톡시카르보닐 디-시클로헥실아민, N-t-부톡시카르보닐-1-아다만탈아민, N-t-부톡시카르보닐-N-메틸-1-아다만탈아민, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-1-아다만탈아민, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-N-메틸-1-아다만탈아민, N-t-부톡시카르보닐-4,4'-디아미노디페닐메탄, N,N'-디-t-부톡시카르보닐헥사메틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라-t-부톡시카르보닐헥사메틸렌디아민, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-1,7-디아미노헵탄, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-1,8-디아미노옥탄, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-1,9-디아미노노난, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-1,10-디아미노데칸, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-1,12-디아미노도데칸, N,N'-디-t-부톡시카르보닐-4,4'-디아미노디페닐메탄, N-t-부톡시카르보닐벤즈이미다졸, N-t-부톡시카르보닐-2-메틸벤즈이미다졸 및 N-t-부톡시카르보닐-2-페닐벤즈이미다졸과 같은 N-t-부톡시카르보닐기 함유 아미노 화합물 뿐만 아니라, 포름아미드, N-메틸포름아미드, N,N'-디메틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 프로파온아미드, 벤즈아미드, 피롤리온, N-메틸피롤리온 등이 포함된다.

우레아 화합물의 예에는 우레아, 메틸우레아, 1,1-디메틸우레아, 1,3-디메틸우레아, 1,1,3,3-테트라메틸우레아, 1,3-디페닐우레아, 트리-n-부틸티오우레아 등이 포함된다. 질소 함유 헤테로시클릭 화합물의 예에는 이미다졸, 벤즈이미다졸, 4-메틸이미다졸 및 4-메틸-2-페닐이미다졸과 같은 이미다졸류; 피리딘, 2-메틸피리딘, 4-메틸피리딘, 2-에틸피리딘, 4-에틸피리딘, 2-페닐피리딘, 4-페닐피리딘, 2-메틸-4-페닐피리딘, 니코틴, 니코틴산, 니코틴아미드, 퀴놀린, 4-히드록시퀴놀린, 8-옥시퀴놀린 및 아크리딘과 같은 피리딘류; 피페라진, 1-(2'-히드록시에틸)피페라진과 같은 피페라진류; 피라진, 피라졸, 피리다진, 퀴놀살린, 푸린, 피롤리딘, 피페리딘, 3-피페리딘-1,2-프로판디올, 모르폴린, 4-메틸모르폴린, 1,4-디메틸피페라진 및 1,4-디아자바시클로[2.2.2]옥탄 등이 포함된다.

이러한 질소 함유 유기 화합물 중, 질소 함유 화합물 (a), 질소 함유 화합물 (b), 4급 암모늄 히드록시드 화합물 및 질소 함유 헤테로시클릭 화합물이 바람직하다.

산 확산 조절제는 개별적으로 또는 2종 이상이 조합되어 사용될 수 있다.

산 확산 조절제의 첨가량은 수지 (A)의 100 중량부에 대하여 일반적으로 15 중량부 이하, 바람직하게는 10 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 5 중량부 이하이다. 산 확산 조절제의 비율이 15 중량부를 초과하면, 레지스트로서의 감도 및 노광 영역의 현상성이 감소하는 경향이 있다. 산 확산 조절제의 양이 0.001 중량부 미만이면, 공정 조건에 따라 레지스트로서의 패턴 형상 또는 치수 정확성이 떨어지는 경향이 있다.

건식 에칭 저항성, 패턴 형상, 기판에 대한 접착성 등을 더욱 향상시키는 아크릴계 첨가제가 본 발명의 감방사선성 수지 조성물에 첨가될 수 있다.

이러한 아크릴계 첨가제의 예에는 t-부틸 1-아다만탄카르복실레이트, t-부톡시카르보닐메틸 1-아다만탄카르복실레이트, 디-t-부틸 1,3-아다만탄디카르복실레이트, t-부틸 1-아다만탄아세테이트, t-부톡시카르보닐메틸 1-아다만탄아세테이트 및 디-t-부틸 1,3-아다만탄디아세테이트와 같은 아다만탄 유도체; t-부틸 대옥시콜레이트, t-부톡시카르보닐메틸 대옥시콜레이트, 2-에톡시에틸대옥시콜레이트, 2-시클로헥실대옥시콜레이트, 3-옥소시클로헥실 대옥시콜레이트, 테트라히드로피라닐 대옥시콜레이트 및 메발로노락톤 대옥시콜레이트와 같은 대옥시콜레이트; t-부틸 리토콜레이트, t-부톡시카르보닐메틸 리토콜레이트, 2-에톡시에틸 리토콜레이트, 2-시클로헥실옥시에틸 리토콜레이트, 3-옥소시클로헥실 리토콜레이트, 테트라히드로피라닐 리토콜레이트 및 메발로노락톤 리토콜레이트와 같은 리토콜레이트; 2,5-디메틸-2,5-디(아다만탄카르보닐옥시)헥산 등이 포함된다.

이러한 아크릴계 첨가제는 개별적으로 또는 2종 이상이 조합되어 사용될 수 있다.

아크릴계 첨가제의 첨가량은 수지 (A)의 100 중량부에 대하여 일반적으로 50 중량부 이하, 바람직하게는 30 중량부 이하이다. 아크릴계 첨가제의 양이 50 중량부를 초과하면, 레지스트로서의 내열성이 감소하는 경향이 있다.

도포성, 현상성 등을 향상시키는 계면활성제 또는 아의 유사 물질이 본 발명의 감방사선성 수지 조성물에 첨가될 수 있다.

계면활성제의 예에는 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일 에테르, 폴리옥시에틸렌 n-옥틸 페닐 에테르, 폴리옥시에틸렌 n-노닐 페닐 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디라우레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디스테아레이트와 같은 비이온성 계면활성제; KP341(신에쓰 케미칼(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)제), 폴리플로우(Polyflow) No. 75, No. 95(교에이사 케미칼(Kyoeisha Chemical Co., Ltd.)제), FTOP EF301, EF303, EF352(TOHKEM PRODUCTS CORPORATION제), MEGAFAC F171, F173(다이니폰 인크 앤드 케미칼스(Dainippon Ink and Chemicals, Inc.)제), 플루오라드(Fluorad) FC430, FC431(스미토모 3M(Sumitomo 3M Ltd.)제), 아사히 가드(Asahi Guard) AG710, 서플론(Surflon) S-382, SC-101, SC-102, SC-103, SC-104, SC-105, SC-106(아사히 글라스 캄파니(Asahi Glass Co., Ltd.)제)와 같은 시판 입수가 가능한 제품 등을 들 수 있다.

이러한 계면활성제는 개별적으로 또는 2종 이상이 조합되어 사용될 수 있다.

계면활성제의 첨가량은 수지 (A)와 산 발생제 (B)의 총 100 중량부에 대하여 일반적으로 2 중량부 이하이다.

다른 첨가제로는, 할레이션(halation) 억제제, 점착 증진제, 자장 안정화제, 소포제 등을 들 수 있다.

<조성물 용액의 제조>

본 발명의 감방사선성 수지 조성물은, 용매 중에 총 고체 함량이 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 25 중량%가 되도록 상기 조성물을 용해시키고, 예를 들어 세공 직경이 약 0.2 μm인 필터를 이용하여 여과 시킴으로써 조성물 용액으로 제조된다.

조성물 용액의 제조에 사용되는 용매의 예에는 2-부타논, 2-펜타논, 3-메틸-2-부타논, 2-헥사논, 4-메틸-2-펜타논, 3-메틸-2-부타논, 3,3-디메틸-2-부타논, 2-헵타논 및 2-옥타논과 같은 선형 또는 분지형 케톤; 시클로펜타논, 3-메틸시클로펜타논, 시클로헥사논, 2-메틸시클로헥사논, 2,6-디메틸시클로헥사논 및 이소프로판과 같은 시클릭 케톤; 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노-n-프로필 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노-i-프로필 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노-i-부틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노-sec-부틸 에테르 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 모노-t-부틸 에테르 아세테이트와 같은 프로필렌 글리콜 모노알킬 에테르 아세테이트; 메틸 2-히드록시프로피오네이트, 에틸 2-히드록시프로피오네이트, n-프로필 2-히드록시프로피오네이트, i-프로필 2-히드록시프로피오네이트, n-부틸 2-히드록시프로피오네이트, i-부틸 2-히드록시프로피오네이트, sec-부틸 2-히드록시프로피오네이트 및 t-부틸 2-히드록시프로피오네이트와 같은 알킬 2-히드록시프로피오네이트; 메틸 3-에톡시프로피오네이트, 에틸 3-에톡시프로피오네이트, 메틸 3-에톡시프로피오네이트 및 에틸 3-에톡시프로피오네이트와 같은 알킬 3-알콕시프로피오네이트; 뿐만 아니라 n-프로필 알콜, i-프로필 알콜, n-부틸 알콜, t-부틸 알콜, 시클로헥산올, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-n-프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디-n-프로필 에테르, 디에틸렌 글리콜 디-n-부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노-n-프로필 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노-n-프로필 에테르, 올루렌, 크실렌, 2-히드록시-메틸에틸 프로피오네이트, 에톡시에틸 아세테이트, 에틸 히드록시아세테이트, 메틸 2-히드록시-3-메틸부타레이트, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸프로피오네이트, 3-메틸-3-메톡시부틸부타레이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, n-부틸아세테이트, 메틸 아세토아세테이트, 에틸 아세토아세테이트, 메틸 피루베이트, 에틸 피루베이트, N-메틸 피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 벤질 에틸 에테르, 디-n-헥실 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 카프로산, 카프릴산, 1-옥탄올, 1-노난올, 벤질 알콜, 벤질 아세테이트, 에틸 벤조에이트, 디에틸 옥살레이트, 디에틸 말레이트, 감마-부티롤락톤, 에틸렌 카르보네이트 및 프로필렌 카르보네이트와 같은 다른 용매가 포함된다.

이러한 용매는 개별적으로 또는 2종 이상이 조합되어 사용될 수 있다. 이러한 용매 중, 선형 또는 분지형 케톤, 시클릭 케톤, 프로필렌 글리콜 모노알킬 에테르 아세테이트, 알킬 2-히드록시프로피오네이트 및 알킬 3-알콕시프로피오네이트가 바람직하다.

<레지스트 패턴의 형성>

본 발명의 감방사선성 수지 조성물은 화학적 중독된 레지스트로서 특히 유용하다.

화학적 중독된 레지스트에서, 수지 (A) 중의 산 불인정 기는 노광시 산 발생제 (B)로부터 생성된 산의 작용에 의해 해리되어 산성 관능기, 바람직하게는 카르복실기를 생성한다. 그 결과, 알칼리성 현상액 중 레지스트의 노광된 부분의 용해도가 증가함으로써, 노광된 부분이 알칼리성 현상액 중에 용해되어 제거되고 양성 콘의 레지스트 패턴을 얻는다.

레지스트 패턴은 상기 조성물 용액을 예를 들어, 실리콘 웨이퍼 또는 알루미늄으로 코팅된 웨이퍼와 같은 기판에 스핀 코팅, 캐스트 코팅 및 롤 코팅과 같은 적절한 도포법으로 도포하여 레지스트 필름을 형성함으로써 본 발명의 감방사선성 수지 조성물로부터 형성된다. 그 후, 레지스트 필름을 임의로는 예비베이킹 (이하, 'PB'라 칭함)하고 소정의 레지스트 패턴을 형성하기 위해 노광시킨다. 노광에 사용되는 방사선으로는, 가시광선, 자외선, 원자외선, X-선, 전자 광선 등이 산 발생제의 유형에 따라 적절하게 선택된다. ArF 엑시머 레이저 (파장: 193 nm) 또는 KrF 엑시머 레이저 (파장: 248 nm)를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

본 발명에서, 노광 후에 노광-후 베이킹 (이후, 'PEB'라 칭함)을 수행하는 것이 바람직하다. PEB는 수지 (A)내의 산 불인정 유기기가 용이하게 해리되는 것을 보장한다. PEB에 대한 가열 온도는 감방사선성 수지 조성물의 조성에 따라 좌우되지만, 일반적으로 30 내지 200 °C, 바람직하게는 50 내지 170 °C이다.

본 발명의 감방사선성 수지 조성물의 잠재 용량을 유도하기 위해, 예를 들어 일본 특허 공보 제12452/1994호에 개시된 바와 같이 기판상에 유기 또는 무기 방사 방지 필름이 형성될 수 있다. 또한, 일본 특허 공보 제188598/1993호 등에 개시된 바와 같이 주변 대기 중의 염기성 불순물 또는 그 유사 물질의 영향을 방지하기 위해 보호 필름을 레지스트 필름상에 형성할 수 있다. 이러한 기술들을 병용할 수 있다.

그 후, 노광된 레지스트 필름은 현상되어 소정의 레지스트 패턴을 형성한다.

현상에 사용되는 현상액의 예에는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 수성 암모니아, 에틸아민, n-프로필아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 에틸디메틸아민, 트리에탄올아민, 테트라메틸암모늄 히드록시드, 피롤, 피페리딘, 콜린, 1,8-디아자비시클로-[5.4.0]-7-운데센 및 1,5-디아자비시클로-[4.3.0]-5-노넨과 같은 1종 이상의 알칼리성 화합물을 용해시킨 것으로서 제조된 알칼리성 수용액을 사용하는 것이 바람직하다.

알칼리성 수용액의 농도는 일반적으로 10 중량% 이하이다. 알칼리성 수용액의 농도가 10 중량%를 초과하면, 노광되지 않은 부위가 현상액 중에 용해될 수 있다.

유기 용매 또는 이의 유사 물질이 알칼리성 수용액을 함유하는 현상액에 첨가될 수 있다.

유기 용매의 예에는, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 i-부틸 케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 3-메틸시클로펜타논 및 2,6-디메틸시클로헥사논과 같은 선형, 분지형 또는 시클릭 케톤; 메틸알콜, 에틸알콜, n-프로필알콜, i-프로필알콜, n-부틸알콜, t-부틸알콜, 시클로펜타놀, 시클로헥산올, 1,4-헥산디올 및 1,4-헥산디메틸올과 같은 알콜; 테트라히드로푸란 및 디옥산과 같은 에테르; 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트 및 i-아밀 아세테이트와 같은 에스테르; 올루렌 및 크실렌과 같은 방향족 탄화수소; 페놀, 아세트알데하이드

새론, 디메틸포름아미드 등을 들 수 있다.

이러한 유기 용매는 개별적으로 또는 2종 이상이 조합되어 사용될 수 있다.

유기 용매의 양은 바람직하게는 알칼리성 수용액의 100 부피%이다. 유기 용매의 양이 100 부피%를 초과하면, 노광된 부위는 감소된 현상성으로 인해 현상되지 않은 채로 남을 수 있다.

또한, 계면활성제 또는 아의 유사 물질이 알칼리성 수용액을 함유하는 현상액에 적량 첨가될 수 있다.

레지스트 필름은 일반적으로 알칼리성 수용액을 함유하는 현상액을 사용하여 현상된 후 물로 세척된다.

<실시예>

본 발명의 실시양태를 실시예를 들어 보다 상세히 설명하고자 한다. 그러나, 이 실시예들이 본 발명을 한정하는 것으로 생각되어서는 안 된다. 이 실시예에서, 부는 다른 언급이 없는 한 중량부이다.

이 실시예 및 비교실시예에서 각 조성물에 대한 측정과 평가는 하기와 같이 수행하였다.

분자량 (Mw):

Mw는 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)로 GPC 컬럼 (Tosho Corp.사 제품, G2000HXL x 2, G3000HXL x 1, G4000HXL x 1)를 이용하여 하기 조건하에서 측정하였다. 유속: 1.0 ml/분, 용리액: 테트라히드로푸란, 컬럼 온도: 40 °C, 표준 기준 물질: 단분산성 폴리스티렌

방사선 투과도:

액상 조성물을 석영판에 도포하여 만든 코팅을 90 °C의 고온판 상에서 60 초 동안 후면 베이킹하여 1 μm 두께의 레지스트 코팅을 얻었다. 파장 193 nm에서의 흡광도를 통해 레지스트 코팅의 방사선 흡광도를 구하였고 심자외선 영역의 투과도를 표준으로 채택하였다.

감도 (실시예 1 내지 18 및 비교실시예 1):

표 1에 나타난 조성의 액상 조성물을 520 Å 두께의 규소 웨이퍼 덤 UV30 (ARC) 필름 (Brewer Science Inc.사 제품)의 표면에 스핀 코팅법에 의해 도포하고 표 2에 나타난 조건하에서 고온판 상에서 후면 베이킹하여 두께 0.4 μm의 레지스트 코팅을 얻었다.

ArF 엑시머 레이저 노광 장치 (Nikon Corp.사 제품, 렌즈 구경: 0.55, 파장: 193 nm)를 이용하여 마스크 패턴을 통해 상기 코팅을 노광시켰다. PEB를 표 2의 조건 하에 처리한 후, 레지스트 코팅을 25 °C의 2.38 중량% 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액 (실시예 1 내지 18) 또는 2.38 x 1/50 중량% 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액 (비교실시예 4) 중에 1 분 동안 현상시키고, 물로 세척하고, 건조하여 포지티브 톤의 레지스트 패턴을 형성하였다. 라인 폭이 0.18 μm인 라인-앤드-스페이스 (1L1S) 패턴이 형성되는 최적 조사량을 감도로 하였다.

감도 (실시예 19):

표 1에 나타난 조성의 액상 조성물을 규소 웨이퍼 AR-19 (Shipley Company사 제품)의 표면에 스핀 코팅법에 의해 도포하고 표 2의 조건하에서 고온판 상에서 후면 베이킹하여 두께 0.4 μm의 레지스트 코팅을 얻었다.

IS1 미니-스텝퍼 (렌즈 구경: 0.60, 파장: 193 nm)를 이용하여 마스크 패턴을 통해 상기 코팅을 노광시켰다. PEB를 표 2의 조건 하에 처리한 후, 레지스트 필름을 25 °C의 2.38 중량% 테트라메틸암모늄 히드록시드 수용액 중에 1 분 동안 현상시키고, 물로 세척하고, 건조하여 포지티브 톤의 레지스트 패턴을 형성하였다. 라인 폭이 0.15 μm인 라인-앤드-스페이스 (1L1S) 패턴이 형성되는 최적 조사량을 감도로 하였다.

해상도:

최적 투여량에서 해상되는 레지스트 패턴의 최소 치수를 그 레지스트 패턴의 해상도로 하였다.

결함:

광학 현미경과 KLA 결함 조사 장치 (KLA-TENCOR JAPAN LTD.사 제품)를 이용하여 결함있는 현상 부분의 존재 여부를 하기 방법에 따라 조사하였다.

KLA 결함 조사 장치를 이용한 평가 방법:

기준 화상 및 화소와 겹쳤을 때 생기는 차이를 통해 웨이퍼 하나에 있는 결함 클러스터 및 언클러스터의 총 개수를 크기 0.15 μm 이상의 결함을 검출하도록 감도를 설정한 KLA 결함 조사 장치를 이용하여 어레이 모드 검사에 의해 개수하였다.

패턴 형상:

라인 폭이 0.20 μm인 라인-앤드-스페이스 (1L1S)의 정사각형 단면의 하단 길이 (L₁)과 상단 길이 (L₂)를 주사 전자 현미경으로 측정하였다.

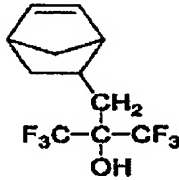
패턴 형상을 $0.85 \leq L_2/L_1 \leq 1$ 를 만족하며 끝이 좁아지는 형상이 아닌 경우 '양호'로 평가하였다.

단량체의 합성

<합성에 1>

아르곤 분위기 하에 500 mL의 오토클레이브에 시클로펜타디엔 22 g, 1,1-비스(트리플루오로메틸)-3-부텐을 109 g 및 히드로퀴논 450 mg을 채우고 혼합물을 170°C에서 17시간 동안 가열하였다. 반응 용액을 증류하여 하기 화학식 11의 5-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸]비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 70 g을 얻었다.

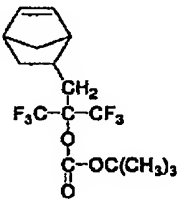
화학식 11



<합성에 2>

500 mL의 반응 용기에 합성에 1에서 얻은 5-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸]비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 10 g, 탄산 칼륨 10 g, 테트라히드로푸란 40 g 및 물 20 g을 채웠다. t-부틸 브로모아세테이트 8 g을 첨가한 후, 혼합물을 70°C에서 6시간 동안 반응시켰다. 반응 혼합물을 에틸 아세테이트 200 mL와 혼합하고, 혼합물을 물로 세척하였다. 진공하에 용매를 제거하여 조생성물을 얻었다. 진공하에 조생성물을 증류하여 하기 화학식 12의 5-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-t-부톡시카르보닐옥시에틸]비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 7 g을 얻었다.

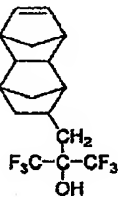
화학식 12



<합성에 3>

500 mL의 오토클레이브에 1,1-비스(트리플루오로메틸)-3-부텐을 230 g, 디시클로펜타디엔 73 g 및 2,6-di-t-부틸파라크레졸 0.15 g을 채우고 혼합물을 190°C에서 12시간 동안 가열하였다. 반응 용액을 실온으로 냉각시키고 증류에 의해 정제하여 하기 화학식 13의 8-(2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-히드록시에틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔 40 g을 얻었다.

화학식 13

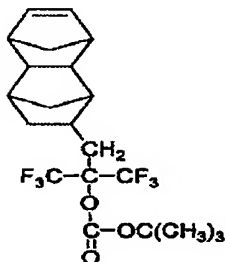


<합성에 4>

하기 화학식 14의 8-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-t-부톡시카르보닐옥시에틸]테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔 6 g을, 5-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸]비시클로[2.2.1]헵트

-2-엔 대신 합성에 3에서 얻은 8-(2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-히드록시에틸)테트라시클로 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔 10 g을 사용하는 것을 제외하고 합성에 2와 동일한 방법으로 제조하였다.

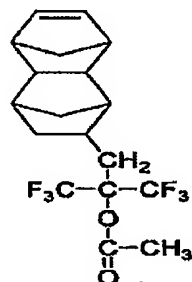
화학식 14



<합성에 5>

합성에 3에서 얻은 8-(2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-히드록시에틸)테트라시클로 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔 10 g을 아세트산 무수물 중에서 24시간 동안 환류하고 얻어진 조생성물을 증류에 의해 정제하여 하기 화학식 15의 8-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-메틸카르보닐옥시에틸]테트라시클로 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔 6 g을 얻었다.

화학식 15



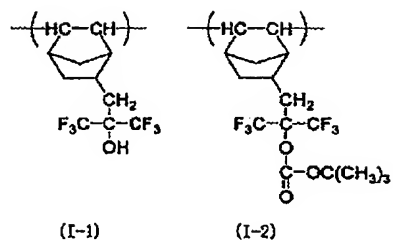
수지 (A)의 합성

<합성에 6>

100 ml의 가압 중합 용기에 1,2-디클로로에탄 15 ml, 5-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸]비스 클로 [2.2.1]헵트-2-엔 4.5 g 및 5-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-t-부톡시카르보닐옥시에틸]비스 클로 [2.2.1]헵트-2-엔 2.4 g을 채웠다. 하기한 방법에 의해 제조된 팔라듐 착체 촉매 용액 2 ml를 첨가하여 중합 반응을 개시하였다. 30°C에서 6시간 동안 계속 반응시켰다. 반응 용액을 다량의 메탄올에 넣어 생성물을 응결시키고, 이를 여과하여 수지 4.7 g을 얻었다.

상기 수지는 하기 화학식 16에 나타난 반복 단위 (1-1)과 반복 단위 (1-2)의 공중합 물비가 65:35이고 분자량이 6,000인 공중합체임이 확인되었다. 이 수지를 '수지 (A-1)'라 한다.

화학식 16



<축매의 제조>

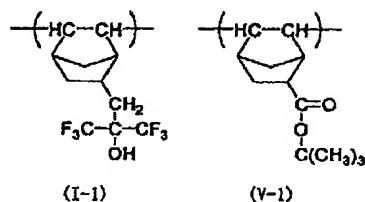
1,2-디클로로에탄 1 ml에 용해시킨 실버 핵사플루오로안티모네이트 40 mg의 용액을 1,2-디클로로에탄 1 ml 중 π -알릴 팔라듐 클로라이드 이량체 27 mg의 용액에 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반하고 형성된 염화 은을 여과에 의해 분리하여 1,2-디클로로에탄 중 팔라듐 착체 축매 용액을 얻었다.

<합성에 7>

단량체로 5-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸]비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 5.4 g 및 5-1-부톡시 카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 2.1 g을 사용한 것을 제외하고 합성에 6과 동일한 중합 반응을 수행하여 수지 5.1 g을 얻었다.

상기 수지는 하기 화학식 17에 나타난 반복 단위 (I-1)과 반복 단위 (V-1)의 공중합 물비가 65:35이고 분자량이 6,200인 공중합체임이 확인되었다. 이 수지를 '수지 (A-2)'라 한다.

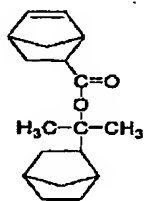
화학식 17



<합성에 8>

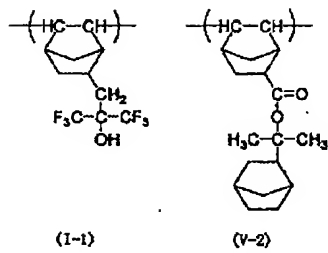
단량체로 5-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸]비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 4.9 g 및 하기 화학식 18의 화합물 2.6 g을 사용한 것을 제외하고 합성에 6과 동일한 중합 반응을 수행하여 수지 4.9 g을 얻었다.

화학식 18



상기 수지는 하기 화학식 19에 나타난 반복 단위 (I-1)과 반복 단위 (V-2)의 공중합 물비가 65:35이고 분자량이 5,800인 공중합체임이 확인되었다. 이 수지를 '수지 (A-3)'라 한다.

화학식 19

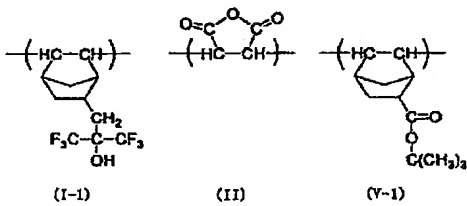


<합성에 9>

질소 분위기하에 100 ml의 가지형 플라스크에 5-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸]비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 12.1 g, 5-*t*-부톡시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 5.7 g, 말레산 무수물 7.2 g, 아조비스이소부티로니트릴 1.5 g 및 테트라하드로푸란 25 g을 채웠다. 혼합물을 60 °C에서 8시간 동안 반응시켰다. 중합시킨 후, 반응 용액을 실온으로 냉각시키고 다량의 이소프로판올/*n*-헥산 혼합 용액에 부어 수지를 응결시켰다. 응결된 수지를 여과하고 소량의 *n*-헥산으로 세척하고 진공하에 건조시켜 수지 생성물 20 g을 얻었다.

상기 수지는 하기 화학식 20에 나타난 반복 단위 (I-1), 반복 단위 (II) 및 반복 단위 (V-1)의 공중합 물비가 30:20:50이고 분자량이 7,000인 공중합체임이 확인되었다. 이 수지를 '수지 (A-4)'라 한다.

화학식 20

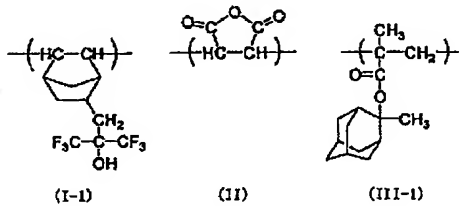


<합성에 10>

단량체로 5-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸]비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 12 g, 말레산 무수물 4.3 g 및 2-(2-메틸)아다만틸 메타크릴레이트 8.7 g을 사용하는 것을 제외하고 합성에 9와 동일한 중합 반응을 수행하여 수지 19 g을 얻었다.

상기 수지는 하기 화학식 21에 나타난 반복 단위 (I-1), 반복 단위 (II) 및 반복 단위 (III-1)의 공중합 물비가 35:35:30이고 분자량이 6,800인 공중합체임이 확인되었다. 이 수지를 '수지 (A-5)'라 한다.

화학식 21

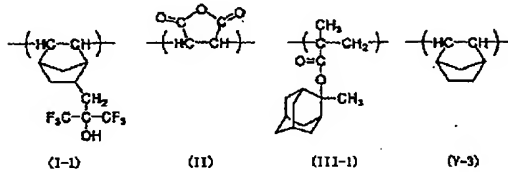


<합성에 11>

단량체로 5-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸]비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 11.5 g, 노르보르넨 1.3 g, 말레산 무수물 5.5 g 및 2-(2-에틸)아다만틸 메타크릴레이트 6.6 g을 사용하는 것을 제외하고 합성에 9와 동일한 중합 반응을 수행하여 수지 21 g을 얻었다.

상기 수지는 하기 화학식 22에 나타낸 반복 단위 (I-1), 반복 단위 (II), 반복 단위 (III-1) 및 반복 단위 (V-3)의 공중합 물비가 30:10:40:20이고 분자량이 7,300인 공중합체임이 확인되었다. 이 수지를 '수지 (A-6)'라 한다.

화학식 22

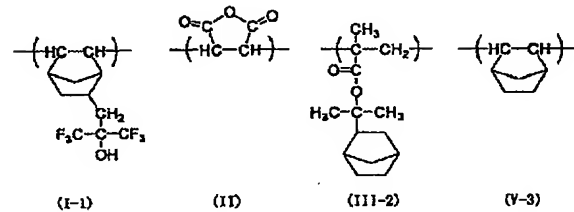


<합성에 12>

단량체로 5-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸]비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 11.8 g, 노르보르넨 1.4 g, 말레산 무수물 5.6 g 및 2-(2'-메타크릴로일옥사-2'-프로필)노르보르넨 6.4 g을 사용하는 것을 제외하고 합성에 9와 동일한 중합 반응을 수행하여 수지 20 g을 얻었다.

상기 수지는 하기 화학식 23에 나타낸 반복 단위 (I-1), 반복 단위 (II), 반복 단위 (III-2) 및 반복 단위 (V-3)의 공중합 물비가 30:10:40:20이고 분자량이 6,400인 공중합체임이 확인되었다. 이 수지를 '수지 (A-7)'라 한다.

화학식 23

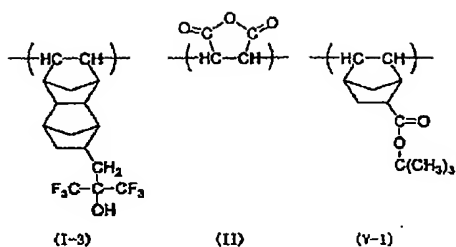


<합성에 13>

단량체로 8-(2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-히드록시에틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔 9.7 g, 5-t-부톡시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 8.3 g 및 말레산 무수물 7 g을 사용하는 것을 제외하고 합성에 9와 동일한 중합 반응을 수행하여 수지 21 g을 얻었다.

상기 수지는 하기 화학식 24에 나타낸 반복 단위 (I-3), 반복 단위 (II) 및 반복 단위 (V-1)의 공중합 물비가 30:20:50이고 분자량이 7,100인 공중합체임이 확인되었다. 이 수지를 '수지 (A-8)'라 한다.

화학식 24

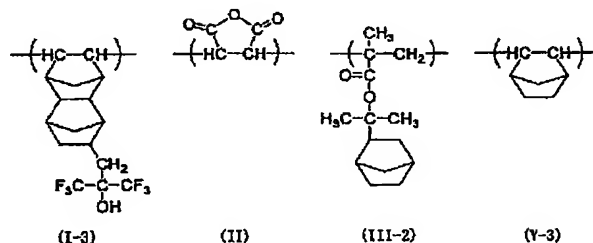


<합성에 14>

단량체로 8-(2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-하이드록시에틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔 12.3 g, 노르보르넨 0.6 g, 말레인산 무수물 4.2 g 및 2-(2'-메타크릴로일옥시-2'-프로필)노르보르넨 8 g을 사용하는 것을 제외하고 합성에 9와 동일한 중합 반응을 수행하여 수지 22 g을 얻었다.

상기 수지는 하기 화학식 25에 나타난 반복 단위 (I-3), 반복 단위 (II), 반복 단위 (III-2) 및 반복 단위 (V-3)의 공중합 물비가 30:10:40:20이고 분자량이 6,500인 공중합체임이 확인되었다. 이 수지를 '수지 (A-9)'라 한다.

화학식 25



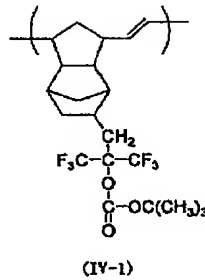
<합성에 15>

(1) 중합:

교반기, 환류 콘덴서 및 3-웨이 콕이 장착된 분리가능한 플라스크에 8-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-*t*-부톡시카르보닐옥시메틸]테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔 100 중량부, 1-헥센 (분자량 조절제) 33 중량부 및 톨루엔 200 중량부를 채우고 혼합물을 80°C로 가열하였다. 이어서, 복분해 촉매로 트리에틸알루미늄의 톨루엔 용액 0.17 중량부 (농도: 1.5 mol/l) 및 텅스텐 헥사클로라이드의 톨루엔 용액 1.0 중량부 (농도: 0.05 mol/l)를 첨가한 후, 80°C에서 3시간 동안 교반하면서 개환 중합 반응시켜 수지 용액을 얻었다.

상기 수지는 하기 화학식 26의 반복 단위 (IV-1)로 이루어지고 분자량이 12,000인 중합체임이 확인되었다 (수율 67 중량%). 이 수지를 '수지 (A-10)'라 한다.

화학식 26



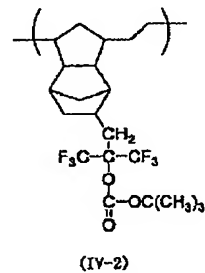
(2) 수소화:

오토클레이브에 수지 (A-10) 400 중량부 및 수소화 촉매로 클로로하이드로카르보닐트리페닐포스핀 두대늄 0.075 중량부를 채웠다. 165°C, 100 kg/cm² · G의 수소압 조건하에 4시간 동안 수소화 반응시켰다.

생성된 반응 용액 400 중량부 및 톨루엔 100 중량부를 또다른 반응 용기에 채웠다. 락트산 0.71 중량부 및 물 1.15 중량부를 첨가한 후, 혼합물을 60°C에서 30분 동안 교반하였다. 이어서, 메탄올 260 중량부를 첨가한 후, 혼합물을 60°C에서 1시간 동안 더 교반하였다. 반응 용액을 실온으로 냉각시키고 반응매 층 (메탄올 층)과 양용매 층 (수지 용액 층)으로 분리시켰다. 반응매층만을 제거하였다. 각각 제거된 메탄올의 4.5 중량% 및 55 중량%에 해당하는 양의 메탄올 및 톨루엔을 반응 용기에 첨가하고 혼합물을 60°C에서 1시간 동안 교반하였다. 이어서, 반응 용액을 다시 실온으로 냉각시키고 반응매층과 양용매층으로 분리하여 반응매층만을 제거하였다. 메탄올을 사용하는 이 추출 과정을 수회 반복하였다. 최종적으로 얻어진 양용매층으로부터 증발에 의해 양용매를 제거하여 수지를 얻었다. 수지를 테트라히드로푸란에 다시 용해시키고 다량의 메탄올을 첨가하여 수지를 응결시켰다. 응결된 수지를 감압하에 건조시켰다.

NMR 스펙트럼에 의해 측정된 수소화도는 100%였고 상기 수지는 하기 화학식 (27)의 반복 단위 (IV-2)로 이루어진 중합체로 확인되었다. 이 수지를 '수지 (A-11)'라 한다.

화학식 27

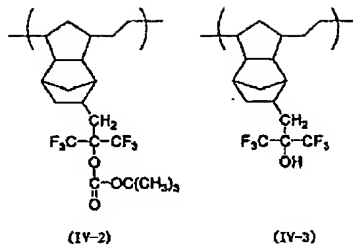


(3) 가수분해

플라스크에 수지 (A-11) 100 중량부, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 200 중량부, 증류수 100 중량부 및 p-톨루엔술폰산 1 중량부를 채웠다. 질소 분위기에서 환류하며 8시간 동안 가수분해 반응시켰다. 반응 용액을 실온으로 냉각시키고 다량의 물 및 트리에틸아민을 첨가하여 중화시켰다. 에틸 아세테이트를 사용하여 수지를 추출하고, 수층이 중성이 될 때까지 추출된 수지층을 물로 세척하였다. 용매를 증발시켜 수지를 얻었다.

IR 스펙트럼에 의해 측정된 가수분해도는 60%였고 상기 수지는 하기 화학식 (28)에 나타난 반복 단위 (IV-2) 및 반복 단위 (IV-3)의 공중합 물비가 40:60인 공중합체임이 확인되었다. 이 수지를 '수지 (A-12)'라 한다.

화학식 28



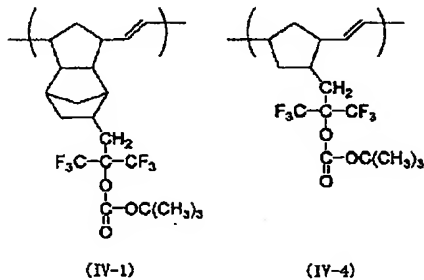
<합성에 16>

(1) 중합

교반기, 환류 콘덴서 및 3-웨이 콕이 장착된 분리가능한 플라스크에 8-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-*t*-부톡시카르보닐옥시메틸]테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔 60 중량부, 5-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-*t*-부톡시카르보닐옥시메틸]비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 40 중량부, 1-헥센 (분자량 조절제) 25 중량부, 1,2-디클로로에탄 400 중량부, 및 복분해 촉매로 트리에틸렌알루미늄의 클로로벤젠 용액 0.6 중량부 (농도: 1.5 mol/l) 및 텅스텐 헥사클로라이드의 클로로벤젠 용액 4 중량부 (농도: 10.025 mol/l)를 채웠다. 80°C에서 3시간 동안 개환 중합 반응시켰다. 중합시킨 후, 반응 용액에 다량의 메탄올을 첨가하여 수지를 응결시켰다. 응결된 수지를 여과하고 진공하에 건조시켜 수지를 얻었다 (수율: 92 중량%).

상기 수지는 하기 화학식 29에 나타난 반복 단위 (IV-1) 및 반복 단위 (IV-4)의 공중합 물비가 50:50이고 분자량이 13,000인 공중합체임이 확인되었다. 이 수지를 '수지 (A-13)'라 한다.

화학식 29

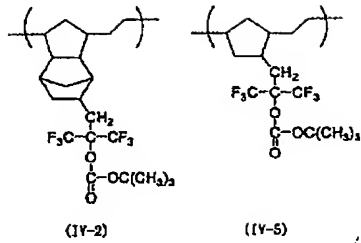


(2) 수소화

수지 (A-13)을 사용하여 합성에 15와 동일한 방법으로 수소화 반응시켰다.

IR 스펙트럼 및 NMR 스펙트럼에 의해 측정된 수소화도는 100%였고 상기 수지는 하기 화학식 30에 나타난 반복 단위 (IV-2) 및 반복 단위 (IV-5)로 이루어진 중합체임이 확인되었다. 이 수지를 '수지 (A-14)'라 한다.

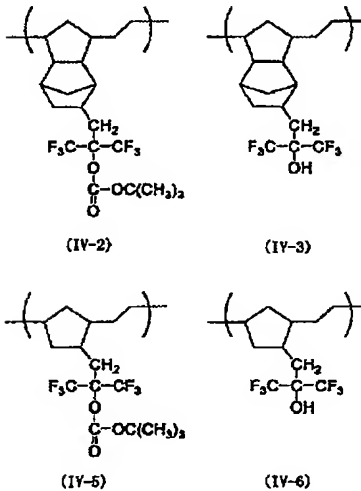
화학식 30



(3) 가수분해

수지 (A-14)를 사용하여 합성에 15와 동일한 방식으로 가수분해 반응을 수행하였다. IR 스펙트럼에 의해 측정된 가수분해도는 70 %이었으며, 수지는 하기 화학식 31에 나타낸 반복 단위 (IV-2), 반복 단위 (IV-3), 반복 단위 (IV-5) 및 반복 단위 (IV-6)의 공중합 물비가 13:37:17:33인 공중합체로 확인되었다.

화학식 31



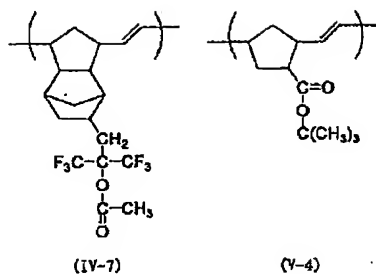
<합성에 17>

(1) 중합

8-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-메틸카르보닐옥시메틸]테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔 50 중량부 및 5-t-부톡시카르보닐비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 50 중량부를 사용한 것을 제외하고는 합성에 16과 동일한 개환 중합반응을 수행하였다.

생성된 수지는, 하기 화학식 32에 나타낸 반복 단위 (IV-7) 및 반복 단위 (V-4)의 공중합 물비가 40:60이며 분자량(Mw)이 13,000인 공중합체로 확인되었다. 이 수지를 '수지(A-16)'라 한다.

화학식 32

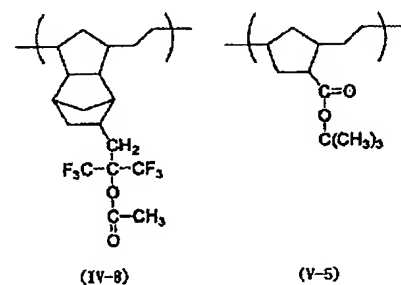


(2) 수소화 반응

수지 (A-16)를 사용하여 합성에 15와 동일한 방식으로 수소화 반응을 수행하였다.

IR 스펙트럼 및 NMR 스펙트럼에 의해 측정된 수소화도는 100 % 이었으며, 수지는 하기 화학식 33의 반복 단위 (IV-8) 및 반복 단위 (V-5)로 이루어진 중합체인 것으로 확인되었다. 이 수지를 '수지 (A-17)'라 한다.

화학식 33

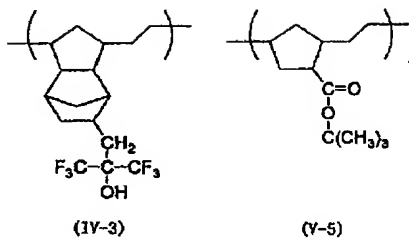


(3) 가수분해

플라스크에 수지 (A-17) 100 중량부, 테트라히드로푸란 500 중량부 및 수산화칼륨 수용액(농도: 10 mol/L) 50 중량부를 채우고, 질소 분위기 하에 환류하면서 6시간 동안 가수분해 반응을 수행하였다. 반응 용액을 실온으로 냉각하고 다량의 물 및 옥살산을 첨가하여 중화시켰다. 메틸 아세테이트를 사용하여 수지를 추출하고, 수층이 중성으로 될 때까지 추출된 수지층을 물로 세척하였다. 용매를 증발시켜 수지를 수득하였다.

IR 스펙트럼에 의해 측정된 메틸카르보닐옥시기의 가수분해도는 100 %이었으며, 수지는 하기 화학식 34의 반복 단위 (IV-3) 및 반복 단위 (V-5)로 이루어진 중합체로 확인되었다. 이 수지를 '수지 (A-18)'라 한다.

화학식 34

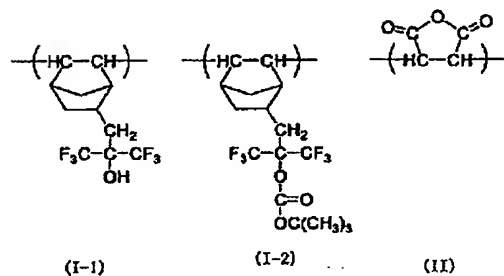


<합성에 18>

단량체로 5-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸]비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 5.81 g, 5-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-tert-부톡시카르보닐옥시에틸]비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 14.00 g 및 말레인 무수물 5.19 g를 사용한 것을 제외하고는 합성에 9와 동일한 중합반응을 수행하여 수지 16 g를 수득하였다.

이 수지는 하기 화학식 35에 나타낸 반복 단위 (I-1), 반복 단위 (I-2) 및 반복 단위 (II)의 공중합 물비가 20:30:50이며 분자량(Mw)이 4,500인 공중합체로 확인되었다. 이 수지를 '수지 (A-19)'라 한다.

화학식 35

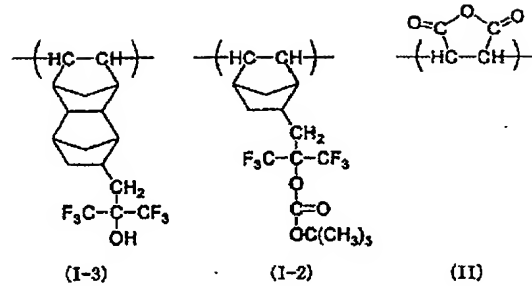


<합성에 19>

단량체로 8-(2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-히드록시에틸)테트라사클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔 6.83 g, 5-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-tert-부톡시카르보닐옥시에틸]비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 13.25 g 및 말레인 무수물 4.92 g를 사용한 것을 제외하고는 합성에 9와 동일한 중합반응을 수행하여 수지 17 g를 수득하였다.

이 수지는 하기 화학식 36에 나타낸 반복 단위 (I-3), 반복 단위 (I-2) 및 반복 단위 (II)의 공중합 물비가 20:30:50이며 분자량(Mw)이 4,200인 공중합체로 확인되었다. 이 수지를 '수지 (A-20)'라 한다.

화학식 36

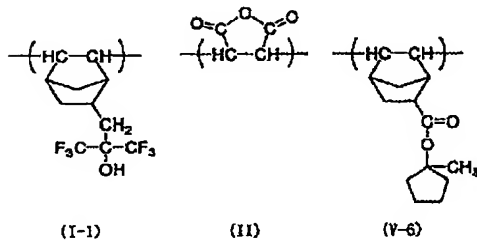


<합성예 20>

단량체로 5-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸]비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 8.07 g, 말레인 무수물 7.21 g 및 5-(1-메틸시클로펜틸옥시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 9.72 g을 사용한 것을 제외하고는 합성예 9와 동일한 중합반응을 수행하여 수지 20 g을 수득하였다.

이 수지는 하기 화학식 37에 나타낸 반복 단위 (I-1), 반복 단위 (II) 및 반복 단위 (V-6)의 공중합 물비가 20:30:50이며 분자량(Mw)이 4,800인 공중합체로 확인되었다. 이 수지를 '수지 (A-21)'라 한다.

화학식 37

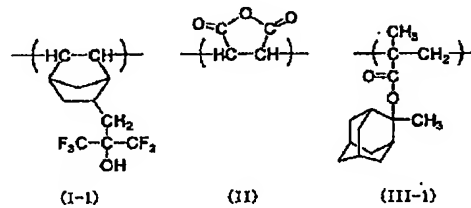


<합성예 21>

단량체로 5-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸]비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 7.67 g, 말레인 무수물 6.88 g 및 2-(2-메틸)아다만틸 메타크릴레이트 10.47 g을 사용한 것을 제외하고는 합성예 9와 동일한 중합반응을 수행하여 수지 16 g을 수득하였다.

이 수지는 하기 화학식 38에 나타낸 반복 단위 (I-1), 반복 단위 (II) 및 반복 단위 (III-1)의 공중합 물비가 20:50:30이며 분자량(Mw)이 5,800인 공중합체로 확인되었다. 이 수지를 '수지 (A-22)'라 한다.

화학식 38

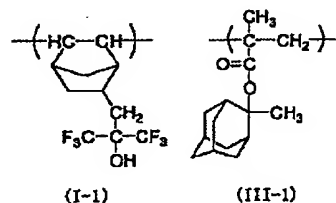


<합성에 22>

단량체로 8-(2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-히드록시에틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔 32.69 g 및 2-(2-메틸)아다만틸 메타크릴레이트 17.31 g을 사용한 것을 제외하고는 합성에 9와 동일한 중합반응을 수행하여 수지 18 g을 수득하였다.

이 수지는 하기 화학식 39에 나타낸 반복 단위 (I-1) 및 반복 단위 (II)의 공중합 물비가 50:50이며 분자량(Mw)이 5,900인 공중합체로 확인되었다. 이 수지를 '수지 (A-23)'라 한다.

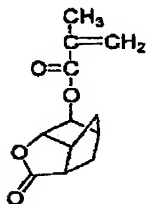
화학식 39



<합성에 23>

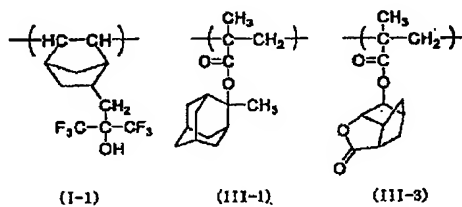
단량체로 8-(2,2,2-트리플루오로-1-트리플루오로메틸-1-히드록시에틸)테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔 24.50 g, 2-(2-메틸)아다만틸 메타크릴레이트 17.31 g 및 하기 화학식 40에 나타낸 화합물 8.29 g을 사용한 것을 제외하고는 합성에 9와 동일한 중합반응을 수행하여 수지 20 g을 수득하였다.

화학식 40



이 수지는 하기 화학식 41에 나타낸 반복 단위 (I-1), 반복 단위 (III-1) 및 반복 단위 (III-3)의 공중합 물비가 30:40:20이며 분자량(Mw)이 5,700인 공중합체로 확인되었다. 이 수지는 '수지 (A-24)'라고 한다.

화학식 41



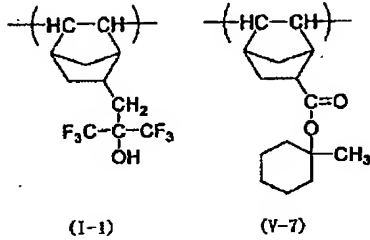
<합성에 24>

단량체로 5-[2,2-비스(트리플루오로메틸)-2-히드록시에틸]비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 5.53 g 및 5-(1-메틸-

1-시클로헥실옥시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔 4.47 g을 사용한 것을 제외하고는 합성에 6과 동일한 중합반응을 수행하여 수지 7 g을 수득하였다.

이 수지는 하기 화학식 42에 나타낸 반복 단위 (I-1) 및 반복 단위 (V-7)의 공중합 물비가 53:37이며 분자량(Mw)이 30,700이고, 수 평균 분자량(Mn)이 14,500인 공중합체로 확인되었다. 이 수지를 '수지 (A-25)'라 한다.

화학식 42



<실시에 1-19 및 비교예 1>

하기 표 1에 나타낸 성분을 함유하는 각 조성물 용액을 평가하였다. 평가 결과는 하기 표 3에 나타나 있다.

하기 표 1에 나타낸 수지 (A-1) 내지 (A-9), (A-12), (A-15), (A-18) 내지 (A-25) 이외의 성분은 다음과 같다.

다른 수지

a-1: t-부틸 메타크릴레이트/메틸 메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체 (공중합 물비 = 40/40/20, 분자량(Mw) = 20,000)

산 발생제 (B)

B-1: 트리페닐술포늄 노나플루오로-n-부탄술포네이트

B-2: 비스(4-t-부틸페닐)요오드늄 노나플루오로-n-부탄술포네이트

B-3: 1-(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)테트라히드로티오펜노나플루오로-n-부탄술포네이트

B-4: 비스(4-t-부틸페닐)요오드늄 퍼플루오로-n-옥탄술포네이트

B-5: 노나플루오로-n-부탄술포닐비시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르보디이미드

B-6: 4-n-부톡시-1-나프틸테트라히드로티오펜 퍼플루오로-n-옥탄술포네이트

산 확산 조절제

C-1: 트리-n-옥틸아민

C-2: 3-피페리디노-1,2-프로판디올

C-3: N-t-부톡시카르보닐디시클로헥실아민

C-4: N-t-부톡시카르보닐-2-페닐벤즈이미다졸

C-5: 테트라-n-부틸암모늄하이드록시드

기타 첨가제

D-1: t-부틸 데옥시콜레이트

D-2: 디-t-부틸 1,3-아다만탄디카르복실레이트

D-3: t-부톡시카르보닐메틸 데옥시콜레이트

D-4: 2,5-디메틸-2,5-디(아다만탄카르보닐옥시)헥산

용매

E-1: 2-헵탄온

E-2: 시클로헥산온

E-3: 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트

[표 1]

관호안 단위(중량부)					
	수지	광산발생기 (B)	산 확산 조질제	기타 첨가제	용매
실시예 1	A-1(90)	B-1(2.0)	C-2(0.05)	D-1(10)	E-1(430) E-2(100)
실시예 2	A-2(90)	B-2(2.0)	C-3(0.10)	D-2(10)	E-1(430) E-2(100)
실시예 3	A-3(90)	B-4(3.0)	C-4(0.10)	D-2(10)	E-1(430) E-2(100)
실시예 4	A-4(90)	B-3(3.5)	C-4(0.10)	D-3(10)	E-1(430) E-2(100)
실시예 5	A-5(90)	B-2(3.0)	C-2(0.05)	D-3(10)	E-1(430) E-2(100)
실시예 6	A-6(90)	B-4(3.0)	C-3(0.10)	D-2(10)	E-1(430) E-2(100)
실시예 7	A-7(90)	B-4(3.0) B-5(2.0)	C-3(0.10)	D-3(10)	E-1(430) E-2(100)
실시예 8	A-8(90)	B-2(3.0) B-5(2.0)	C-4(0.10)	D-3(10)	E-1(430) E-2(100)
실시예 9	A-9(90)	B-1(2.0)	C-2(0.05)	D-2(10)	E-1(430) E-2(100)
실시예 10	A-12(90)	B-2(3.0)	C-4(0.10)	D-1(10)	E-1(430) E-2(100)
실시예 11	A-15(90)	B-4(3.0) B-5(2.0)	C-4(0.10)	D-3(10)	E-1(430) E-2(100)
실시예 12	A-18(90)	B-4(3.0)	C-3(0.05) C-4(0.05)	D-2(10)	E-1(430) E-2(100)
실시예 13	A-19(90)	B-4(2.5) B-5(2.5)	C-3(0.20)	D-3(10)	E-1(430) E-2(100)
실시예 14	A-20(90)	B-2(3.0) B-5(2.0)	C-3(0.15)	D-3(10)	E-3(530)
실시예 15	A-21(90)	B-6(3.0)	C-2(0.20)	D-2(10)	E-1(430) E-2(100)
실시예 16	A-22(90)	B-4(2.5) B-5(2.5)	C-2(0.17)	D-2(10)	E-3(530)
실시예 17	A-23(90)	B-6(2.5)	C-3(0.30)	D-3(10)	E-3(530)
실시예 18	A-24(90)	B-3(3.5)	C-1(0.15)	D-2(10)	E-1(430) E-2(100)
실시예 19	A-25(88)	B-4(2.0) B-5(1.5)	C-5(0.26)	D-4(12)	E-3(530)
비교예 1	a-1(90)	B-1(2.0)	C-1(0.05)	D-1(10)	E-1(530)



[표 2]

	레지스트 두께 (μm)	기재	PB		PEB	
			온도 ($^{\circ}\text{C}$)	시간 (초)	온도 ($^{\circ}\text{C}$)	시간 (초)
실시예 1	0.4	ARC	130	90	140	90
실시예 2	0.4	ARC	130	90	140	90
실시예 3	0.4	ARC	130	90	140	90
실시예 4	0.4	ARC	130	90	140	90
실시예 5	0.4	ARC	130	90	140	90
실시예 6	0.4	ARC	130	90	140	90
실시예 7	0.4	ARC	130	90	140	90
실시예 8	0.4	ARC	130	90	140	90
실시예 9	0.4	ARC	130	90	140	90
실시예 10	0.4	ARC	130	90	140	90
실시예 11	0.4	ARC	130	90	140	90
실시예 12	0.4	ARC	130	90	140	90
실시예 13	0.4	ARC	130	90	140	90
실시예 14	0.4	ARC	130	90	140	90
실시예 15	0.4	ARC	130	90	140	90
실시예 16	0.4	ARC	130	90	140	90
실시예 17	0.4	ARC	130	90	140	90
실시예 18	0.4	ARC	130	90	140	90
실시예 19	0.4	ARC-19	130	90	140	90
비교예 1	0.4	ARC	130	90	140	90

[표 3]

	투과율 (193 nm, %)	감도 (J/m^2)	해상도 (nm)	결함	패턴 형상
실시예 1	75	73	0.15	0	양호
실시예 2	72	74	0.15	0	양호
실시예 3	69	69	0.15	0	양호
실시예 4	71	70	0.15	0	양호
실시예 5	68	74	0.15	0	양호
실시예 6	73	72	0.15	0	양호
실시예 7	70	68	0.15	0	양호
실시예 8	75	77	0.15	0	양호
실시예 9	70	69	0.15	0	양호
실시예 10	68	71	0.15	0	양호
실시예 11	70	74	0.15	0	양호
실시예 12	71	71	0.15	0	양호
실시예 13	74	72	0.15	0	양호
실시예 14	71	74	0.15	0	양호
실시예 15	74	77	0.15	0	양호
실시예 16	72	69	0.15	0	양호
실시예 17	67	76	0.15	0	양호
실시예 18	68	72	0.15	0	양호
실시예 19	73	79	0.13	0	양호
비교예 1	62	150	0.18	45	양호



본 발명의 감방사선성 수지 조성물은 높은 방사선 투과율을 나타내고, 화학적 방법으로 증폭된 레지스트로서 높은 감도, 해상도 및 패턴 형상과 같은 우수한 기본 특성을 나타내며, 미세제작 동안에 해상도 결함이 생기지 않으면서 고수율로 반도체를 생산할 수 있다. 반도체 분야에 있어서 미래에 미세제작 기술이 더 진보한다면 본 발명의 수지 조성물은 이상적인 재료가 될 것이다.

상기 설명으로부터 본 발명을 다양하게 변형 및 변화시킬 수 있음은 물론이다. 따라서, 하기 청구 범위의 범위내에서 본원에 구체적으로 기재한 것 이상으로 본 발명을 수행할 수 있음은 물론이다.

발명의 효과

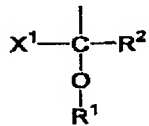
산 불안정기 함유 수지 및 광산발생제를 포함하는 본 발명의 감방사선성 수지 조성물은 저장 안정성 뿐만 아니라 레지스트로서의 감도, 해상도 및 가공 안정성이 매우 향상된 것이다. 따라서, 본 발명의 감방사선성 수지 조성물을 사용하여 반도체를 제조하면 그 수율이 향상될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(A) 하기 화학식 1의 구조를 갖는 산 불안정기 함유 수지, 및 (B) 광산발생제를 포함하는 감방사선성 수지 조성물.

<화학식 1>



상기 식에서,

R¹은 수소 원자, 1가 산 불안정기, 산 불안정기가 없는 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬기, 또는 산 불안정기가 없는 탄소 원자수 2 내지 7의 알킬카르보닐기이고,

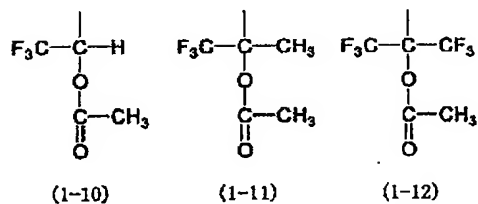
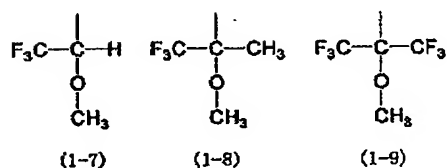
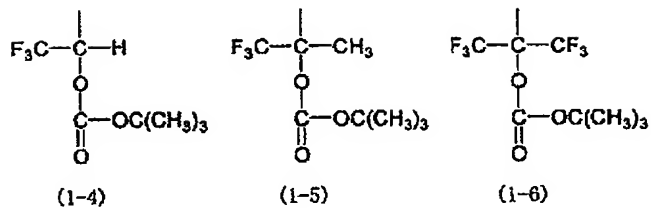
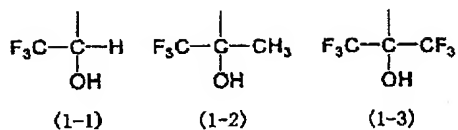
X¹은 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 플루오르화 알킬기이며,

R²은 수소 원자, 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 또는 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 플루오르화 알킬기이다.

청구항 2

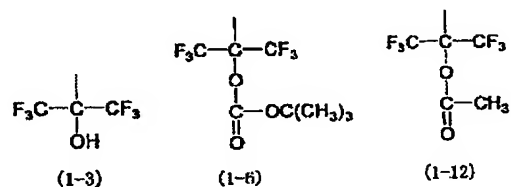
제1항에 있어서, 화학식 1의 구조가 하기 화학식 1-1 내지 1-12로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 구조인 감방사선성 수지 조성물.





청구항 3

제1항에 있어서, 화학식 1의 구조가 하기 화학식 1-3, 1-6 및 1-12로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 구조인 감방사선성 수지 조성물.

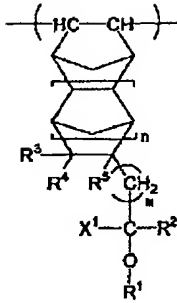


청구항 4

제1항에 있어서, (A) 하기 화학식 2의 반복 단위 (1)을 갖는 산 불안정기 함유 수지, 및 (B) 광산발생제를 포함하는 감방사선성 수지 조성물.



<화학식 2>



(I)

상기 식에서,

R^1 은 수소 원자, 1가 산 불포화정기, 산 불포화정기가 없는 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬기, 또는 산 불포화정기가 없는 탄소 원자수 2 내지 7의 알킬카르보닐기이고,

X^1 은 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 플루오르화 알킬기이고,

R^2 은 수소 원자, 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 또는 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 플루오르화 알킬기이고,

R^3 , R^4 및 R^5 는 각각 수소 원자이거나 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 1가 산소 함유 극성 기, 또는 1가 질소 함유 극성 기이고,

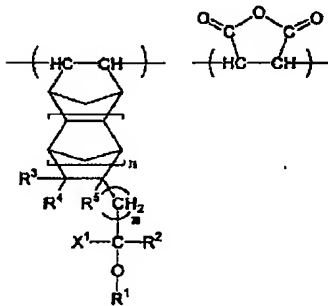
n 은 0 내지 2의 정수이며,

m 은 0 내지 3의 정수이다.

청구항 5

제1항에 있어서, (A) 하기 화학식 3의 반복 단위 (I) 및 반복 단위 (II)를 갖는, 알킬리 불용성 또는 난용성 산 불포화정기 함유 수지, 및 (B) 광산발생제를 포함하는 감방사선성 수지 조성물.

<화학식 3>



(I)

(II)

상기 식에서,

R^1 은 수소 원자, 1가 산 불포화정기, 산 불포화정기가 없는 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬기, 또는 산 불포화정기가 없는 탄소 원자수 2 내지 7의 알킬카르보닐기이고,

X^1 은 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 플루오르화 알킬기이고,

R^2 은 수소 원자, 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 또는 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 플루오르화 알킬기이고,

R^3 , R^4 및 R^5 는 각각 수소 원자이거나 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 1가 산소 함유 극

성 기, 또는 1가 질소 함유 극성 기이고,

n은 0 내지 2의 정수이며,

m은 0 내지 3의 정수이다.

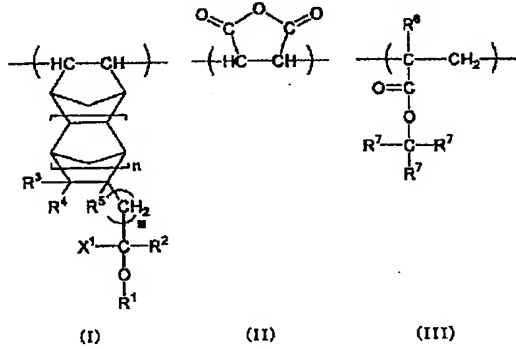
청구항 6

제5항에 있어서, 수지 성분 (A) 중의 반복 단위 (I)의 함량이 총 반복 단위의 1 내지 50 몰%인 감방사선성 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 알칼리 불용성 또는 난용성 산 불안정기 함유 수지 (A)가 하기 화학식 4의 반복 단위 (I), 반복 단위 (II) 및 반복 단위 (III)를 갖는 것인 감방사선성 수지 조성물.

<화학식 4>



상기 식에서,

R¹은 수소 원자, 1가 산 불안정기, 산 불안정기가 없는 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬기, 또는 산 불안정기가 없는 탄소 원자수 2 내지 7의 알킬카르보닐기이고,

X¹은 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 플루오르화 알킬기이고,

R²은 수소 원자, 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 또는 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 플루오르화 알킬기이고,

R³, R⁴ 및 R⁵는 각각 수소 원자이거나 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 1가 산소 함유 극성 기, 또는 1가 질소 함유 극성 기이고,

n은 0 내지 2의 정수이고,

m은 0 내지 3의 정수이고,

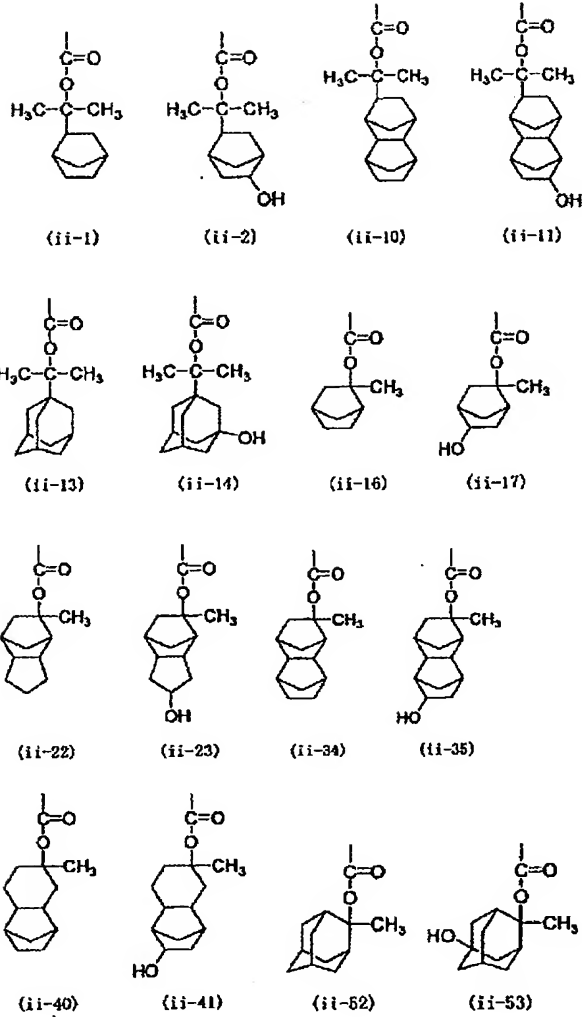
R⁶은 수소 원자 또는 메틸기이며,

R⁷은 각각 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 또는 탄소 원자수 4 내지 20의 1가 지환족 탄화수소기 또는 그의 유도체이거나, 또는 R⁷ 중 임의의 2개가 결합하여 탄소 원자수 4 내지 20의 2가 지환족 탄화수소기 또는 그의 유도체를 형성하고, 나머지 R⁷은 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 또는 탄소 원자수 4 내지 20의 1가 지환족 탄화수소 또는 그의 유도체이다.

청구항 8

제7항에 있어서, 화학식 4의 반복 단위 (III)의 -C(R⁷)₃기가 t-부톡시카르보닐기, 1-메틸시클로펜틸옥시카르보닐기, 1-메틸시클로헥실옥시카르보닐기, 및 하기 식 (ii-1), (ii-2), (ii-10), (ii-11), (ii-13), (ii-14), (ii-16), (ii-17), (ii-22), (ii-23), (ii-34), (ii-35), (ii-40), (ii-41), (ii-52) 또는 (ii-53)으로 표시되는 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 기인 감방사선성 수지 조성물.

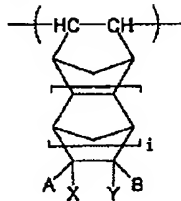




청구항 9

제5항에 있어서, 알칼리 불용성 또는 난용성 산 불안정기 함유 수지 (A)가 하기 화학식 7의 산 불안정기 함유 반복 단위를 추가로 포함하는 것인 감방사선성 수지 조성물.

<화학식 7>



상기 식에서,

A 및 B는 각각 수소 원자이거나, 또는 산의 존재하에 분해되어 산성 관능기를 생성하는 탄소 원자수 20 이하의 산 불안정기이며, A 및 B 중 적어도 하나는 산 불안정기이고,

X 및 Y는 각각 수소 원자이거나 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 1가 알킬기이며,

i는 0 내지 2의 정수이다.

청구항 10

제9항에 있어서, 성분 (A)에서 화학식 7의 반복 단위

하기 화학식 8의 화합물,

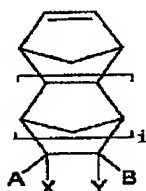
5,6-디-(t-부톡시카르보닐메톡시카르보닐)비시클로[2.2.1]헵트-2-엔,

8-메틸-8-t-부톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔, 및

8-메틸-8-t-부톡시카르보닐메톡시카르보닐테트라시클로[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]도데크-3-엔

으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물로부터 유래된 것인 감방사선성 수지 조성물.

<화학식 8>



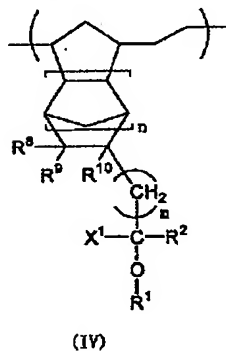
상기 식에서, A 및 B 중 하나 또는 모두가 t-부톡시카르보닐기, 1-메틸시클로헥실옥시카르보닐기, 1-메틸시클로헥실옥시카르보닐기, 또는 식 (ii-1), (ii-2), (ii-10), (ii-11), (ii-13), (ii-14), (ii-16), (ii-17), (ii-22), (ii-23), (ii-34), (ii-35), (ii-40), (ii-41), (ii-52) 및 (ii-53)의 기이고; A 및 B의 나머지, X 및 Y가 수소 원자이며; i가 0이거나,

A 및 B 중 하나 또는 모두가 t-부톡시카르보닐기, 1-메틸시클로헥실옥시카르보닐기, 1-메틸시클로헥실옥시카르보닐기, 또는 식 (ii-1), (ii-2), (ii-10), (ii-11), (ii-13), (ii-14), (ii-16), (ii-17), (ii-22), (ii-23), (ii-34), (ii-35), (ii-40), (ii-41), (ii-52) 및 (ii-53)의 기이고; A 및 B의 나머지, X 및 Y가 수소 원자이며; i가 1이다.

청구항 11

제1항에 있어서, (A) 하기 화학식 5의 반복 단위 (IV)를 갖는 산 불안정기 함유 수지, 및 (B) 광산발생제를 포함하는 감방사선성 수지 조성물.

<화학식 5>



상기 식에서,

R¹은 수소 원자, 1가 산 불안정기, 산 불안정기가 없는 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬기, 또는 산 불안정기가 없는 탄소 원자수 2 내지 7의 알킬카르보닐기이고,

X¹은 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 플루오르화 알킬기이고,

R²은 수소 원자, 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 또는 탄소 원자수 1 내지 10의 직쇄

또는 분지쇄 플루오르화 알킬기이고,

R^9 , R^8 및 R^{10} 은 각각 수소 원자이거나 탄소 원자수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 1가 산소 함유 극성 기, 또는 1가 질소 함유 극성 기이고,

n 은 0 내지 2의 정수이며,

m 은 0 내지 3의 정수이다.

청구항 12

제1항에 있어서, 성분 (B)의 광산발생제가 오늄염 화합물, 할로겐 함유 화합물, 디아조케톤 화합물, 술폰 화합물 및 술폰산 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물인 감방사선성 수지 조성물.

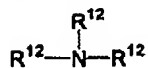
청구항 13

제1항에 있어서, 산 촉산 조절제로서 질소 함유 유기 화합물을 추가로 포함하는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 질소 함유 유기 화합물이 하기 화학식 10의 화합물, 분자 내에 2개의 질소 원자를 갖는 화합물, 3개 이상의 질소 원자를 갖는 폴리아미노 화합물 또는 중합체, 4급 암모늄 히드록시드 화합물, 아미드기 함유 화합물, 우레아 화합물, 및 질소 함유 헤테로시클릭 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 감방사선성 수지 조성물.

<화학식 10>



상기 식에서, R^{12} 는 각각 수소 원자, 치환되거나 비치환된 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭 알킬기, 치환되거나 비치환된 아릴기, 또는 치환되거나 비치환된 아르알킬기이다.

청구항 15

제1항에 있어서, 산 불안정 유기 기를 갖는 지환족 첨가제를 추가로 포함하는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 16

제15항에 있어서, 지환족 첨가제가 아다만탄 유도체, 데옥시콜레이트, 리토콜레이트 및 2,5-디메틸-2,5-디(아다만틸카르보닐옥시)헥산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물인 감방사선성 수지 조성물.